Über

das Atomgewicht des Wismuts.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Rudolf Léon Janssen

aus Ville d'Avray bei Paris.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1906.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1906.

139

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.
Dekan: Herr Professer Dr. Fester.

Meiner Mutter

und

dem Andenken meines Vaters.

Inhalt.

Seite

1. Einleitung: Geschichte der Atomgewichtsbestimmung des Wismuts . 1
2. Ausgangsmaterial; Wage 15
3. Synthese des Sulfates 24
4. Kritik der Arbeit 47

Einleitung.

Durch die Untersuchung A. Classens[1]) im Jahre 1890 ist die Richtigkeit des bis dahin geltenden Wertes für das Atomgewicht des Wismuts, der 208 betrug, in Frage gestellt worden. Classen erhielt als Durchschnitt von 9 Versuchen die Zahl 209. Die „internationale Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte“ stellt seitdem die Zahl 208,5 als wahrscheinlichsten Mittelwert auf. Einen Anspruch auf große Zuverlässigkeit kann dieser Wert natürlich nicht haben, und es ist deshalb erforderlich, durch neue, unter sich verschiedene Methoden, oder durch genaue Nachprüfung der früher angewandten, zu entscheiden, welcher Wert dem Atomgewicht des Wismuts endgültig zukommt. Im hiesigen Institut hat L. Birckenbach[2]) eine solche Neubestimmung vor 2 Jahren ausgeführt. Das Resultat bestätigte den Wert der älteren Untersuchungen, 208. Um nun jeden Zweifel über den wahren Betrag des strittigen Atomgewichtes zu beseitigen, entschlossen wir uns, eine weitere Neubestimmung vorzunehmen, fast gleichzeitig mit H. Mehler[3]), dessen nunmehr abgeschlossene Arbeit ebenfalls zugunsten der niedrigeren Zahl ausgefallen ist.

Bevor wir auf unsere Untersuchung selbst eingehen, wollen wir einen Überblick geben über die bisherigen Arbeiten, die sich mit der Atomgewichtsbestimmung unseres Metalles beschäftigt haben[4]).

---

[1]) A. Classen: Ber. **23**, 938 (1890).

[2]) L. Birckenbach: Über das Atomgewicht des Wismuts. Inaug.-Dissert., Erlangen 1905.

[3]) H. Mehler: Über das Atomgewicht des Wismuts. Inaug.-Dissert., Erlangen 1905.

[4]) Der hier gegebene Überblick über die früheren Atomgewichtsbestimmungen des Wismuts folgt im wesentlichen der Zusammenfassung, die

Die ersten Versuche, das Atomgewicht des Wismuts zu bestimmen, wurden von John Davy und anderen ausgeführt.

Im Jahre 1816 veröffentlichte Lagerhjelm[1]) eine Arbeit, in der er über verschiedene Bestimmungen berichtete, die das Atomgewicht des uns hier interessierenden Metalles feststellen sollten. Er analysierte das Wismutoxyd, das Sulfid und das Sulfat. Als Mittel seiner Versuche erhielt er den Wert 213. Da jedoch Lagerhjelm weder sein Metall noch seine Säure einer solchen Reinigung unterzogen hatte, die zu einer exakten Atomgewichtsbestimmung durchaus erforderlich ist, so haben seine gefundenen Werte nur noch historisches Interesse.

Eine äußerst genaue Feststellung des hier in Frage kommenden Wertes, führte R. Schneider[2]) im Jahre 1851 aus. Er erhielt die Zahl 208, die nun lange Zeit hindurch von der Wissenschaft anerkannt wurde.

Das Verfahren, welches Schneider einschlug, war das folgende:

Er löste käufliches Wismut in Salpetersäure auf, fällte durch Verdünnen der Lösung mit Wasser basisches Wismutnitrat aus und reduzierte den so erhaltenen Niederschlag mit rohem verkohlten Weinstein im hessischen Tiegel. Das auf diese Weise gewonnene Metall diente ihm als Ausgangsmaterial. Eine abgewogene Menge dieses Wismuts löste er in reinster Salpetersäure auf, dampfte die Lösung zur Trockne ab und glühte den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz.

Hierbei erhielt er folgende Werte:

angewendet Wismut	erhalten Oxyd	Wismut in %	Sauerstoff in %	Atomgew. O = 16
7,7975	8,6975	89,652	10,348	207,93
10,1785	11,3495	89,682	10,318	208,00
12,4040	13,8370	89,644	10,356	207,75
5,6420	6,2945	89,634	10,366	207,53
			Mittel:	207,80.

L. Birckenbach in seiner Dissertation „Über das Atomgewicht des Wismuts“ Erlangen 1905 gegeben hat.

[1]) Lagerhjelm: Schw. **17**, 416 (1816). Schw. **18**, 4 (1816).

[2]) R. Schneider: Pogg **82**, 303 (1851).

Schneider befürchtete, daß sein durch Weinstein reduziertes Wismut vielleicht noch mit Kalium und Kohle verunreinigt sein könne. Deshalb reduzierte er zu weiteren Versuchen das aus dem Metall gewonnene Oxyd im Wasserstoffstrom. Mit dem auf diese Weise gereinigten Metall erhielt er fast die gleichen Werte, nämlich:

angewendet Wismut	erhalten Oxyd	Wismut in %	Sauerstoff in %	Atomgew. O = 16
4,3295	4,8290	89,656	10,344	208,01
6,2515	6,9720	89,666	10,334	208,24
3,1760	3,5425	89,655	10,345	207,99
5,1900	5,7890	89,653	19,347	207,95
			Mittel:	208,05.

Gmelin[1]) fand bei einigen von ihm angestellten Versuchen für das Wismutoxyd folgende Zusammensetzung:

$$\text{Bi} = 89{,}67\ \%$$
$$\text{O} = 10{,}33\ \%.$$

Aus diesen Zahlen berechnete er das Atomgewicht des Metalles auf 210. Eine nähere Angabe über die Art und Weise seines Verfahrens und über den Grad der Reinheit des von ihm benutzten Ausgangsmaterials hat er jedoch unterlassen anzugeben, so daß der von ihm gefundene Wert ernstlich nicht weiter in Betracht zu ziehen ist.

Von großem Einfluß war dagegen die Arbeit Dumas'[2]). Dieser analysierte im Jahre 1859 das Wismutchlorid. Er stellte sich diese Verbindung dadurch dar, daß er auf reines metallisches Wismut Chlorgas wirken ließ und das auf diese Weise entstandene Chlorid destillierte. Eine abgewogene Menge des so gereinigten Produktes wurde mit einer Natriumkarbonatlösung in sechs- bis siebenfachem Überschusse versetzt. Die hierbei entstehende Kochsalzlösung wurde von dem ausgefällten Wismutoxyd abfiltriert. Das Filter wurde gehörig ausgewaschen und das Filtrat endlich, nachdem es mit Salpetersäure angesäuert worden war, mit Silbernitrat versetzt.

---

[1]) Gmelin: Handbuch V. Aufl., II. B. 827 (1853).

[2]) Dumas: Annal. chim. et phys. **55**, 176 (1859).

Dumas erhielt folgende Resultate:

angewandt Wismutchlorid	erforderliche Menge Silber	Atomgewicht O = 16
3,506	3,545	213,93
1,149	1,168	212,2
1,5965	1,162	211,0
2,1767	2,225	210,47
3,0810	3,144	211,00
2,4158	2,470	210,39
1,7107	1,752	209,88
3,5230	3,605	210,08
5,2418	5,361	210,07.

Von diesen Werten ließ er nur die 3 letzten gelten, da er zu diesen Versuchen die reinsten Fraktionen des Chlorids benutzt hatte.

Dumas' Methode haftet unzweifelhaft ein Fehler an, da das Wismutchlorid sehr hygroskopisch ist und nicht frei von Oxychlorid erhalten werden kann. Trotzdem wurde eine lange Reihe von Jahren hindurch der Dumas'sche Wert fast ausschließlich anerkannt. In einigen Lehrbüchern, zum Beispiel in Graham-Otto, trifft man die Zahl 210 noch heute an.

Seit Dumas wurde erst im Jahre 1883 eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuts gemacht. Marignac[1]), der in dem genannten Jahre seine Arbeit über diesen Gegenstand veröffentlichte, benutzte als Ausgangsmaterial ein Wismutoxyd, das er auf folgende Art und Weise gewonnen hatte: Wismutsubnitrat, das er von der Firma Marquart in Bonn bezogen, auf seine Reinheit, speziell auf einen etwaigen Arsengehalt geprüft und für vollkommen einwandsfrei befunden hatte, löste er in reiner Salpetersäure auf. Aus dieser Lösung stellte er durch fraktionierte Fällung verschiedene Mengen von basischem Nitrat dar. Von diesen wurden die reinsten Fraktionen herausgesucht und in einem Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Classen macht zwar

[1]) Marignac: Archives des Sciences Physiques et Naturelles 1883, X, 10. Ann. chim. 294 (1883); Zts anal. Chemie **23**, 120; J. pr. Chem. **30**, 244.
[2]) Classen: Ber. **23**, 950 (1890).

gegen diese Methode der Reinigung geltend, daß es unmöglich sei, auf diesem Wege Wismut von anderen Metallen, zumal von Blei, zu trennen. Ganz abgesehen davon aber, daß ein so sorgfältiger und peinlicher Analytiker wie Marignac, der verschiedene andere Atomgewichtsbestimmungen von größter Genauigkeit ausgeführt hat, sein Material unbedingt auf jede etwaige Verunreinigung geprüft und es bei dem leisesten Zweifel an vollständiger Reinheit einer weiteren Rektifizierung unterworfen haben wird, würde ein etwaiger Bleigehalt das Atomgewicht des Wismuts nicht erniedrigen, sondern erhöhen. Schneider[1]) hat zum Beispiel zahlenmäßig nachgewiesen, daß bei Verwendung von Wismut, das $^1/_2$ % Blei enthielt, das Atomgewicht nur um 0,3 hinaufgerückt würde. Und die Marignacschen Zahlen sind nicht höher, sondern bedeutend niedriger als die Classenschen.

Zu seiner Bestimmung wandte Marignac 2 Methoden an. Die erste bestand darin, daß er Wismutoxyd im Wasserstoffstrom zu Metall reduzierte. Die hierbei erhaltenen Werte ließ er jedoch nicht gelten, da verschiedene Beobachtungen, welche er bei der Reduktion gemacht hatte, ihn mißtrauisch gegen diese Methode stimmten und er auch nicht gut übereinstimmende Zahlen bekommen hatte.

Seine Resultate waren die folgenden:

Metallsorte	angew. Bi_2O_3	erhalten O	Atomgew.	O in %	Bi in %
I	2,646	0,273	208,62	10,317	49,683
I	6,7057	0,6910	208,92	10,304	49,696
II	3,6649	0,3782	208,58	10,319	49,681
II	5,8024	0,5981	208,82	10,308	49,692
III	5,1205	0,5295	208,08	10,341	49,659
III	5,5640	0,5742	208,56	10,320	49,680
		Mittel:	208,60	10,318	49,682.

Die zweite Methode, deren sich Marignac bediente, war die Synthese des Sulfates. Er löste eine abgewogene Menge Oxyd in Salpetersäure auf, gab einige Kubikzentimeter Schwefelsäure hinzu, dampfte zur Trockne ein und erhitze bis zur Gewichtskonstanz. Das Mittel von 6 Versuchen ergab 208,16 (O = 16).

[1]) Schneider: J. pr. Chemie **42**, 561.

H. Bailey[1]) erzielte bei seiner Arbeit über das Wismutsulfat bedeutend höhere Werte, nämlich:

I 208,33 (0 = 15,96) = I 208,85 (0 = 16)
II 208,44 (0 = 15,96) = II 208,95 (0 = 16).

Da es ihm jedoch mehr auf die Festsetzung der Temperatur ankam, bei der Wismutsulfat konstant ist, als auf die Bestimmung des Atomgewichtes, so darf man den Wert seiner Zahlen nicht zu hoch einschätzen. Wir kommen auf die Baileysche Arbeit sowohl als auch auf den zweiten Teil der Marignacschen Arbeit, ebenso wie auf die Einwände, die Classen gegen letztere erhob, noch eingehend bei der Besprechung unserer Sulfatmethode zurück[2]).

In demselben Jahre wie Marignac führte Löwe[3]) eine Atomgewichtsbestimmung des Wismuts aus, worüber folgendes hier mitgeteilt sei. Um das Metall von allen Verunreinigungen zu befreien, von denen er Zinn, Antimon, Arsen, Eisen, Nickel, Kupfer und Silber anführt, wurde es in einer möglichst geringen Menge reiner Salpetersäure aufgelöst, von etwaigem ungelöst gebliebenen Zinnoxyd, Antimonoxyd und anderem abfiltriert. Das Filtrat wurde nach gehöriger Verdünnung mit Wasser unter Abkühlung mit Natronlauge versetzt, bis alles Wismut ausgefällt war. Hierauf wurde noch ein gleiches Volumen Natronlauge zugesetzt und endlich solange unter Umrühren syrupdickes, reines Glyzerin, bis vollständige Lösung erfolgt war. Bei diesem Vorgang blieben etwaige Beimengungen von Nickel, Eisen und ähnlicher Metalle ungelöst und es wurde von ihnen abfiltriert, nachdem zu der Lösung etwas kohlensaures Natrium zugesetzt worden war und das Gemisch 12 Stunden gestanden hatte. Zum Filtrat setzte Löwe eine Lösung von gereinigtem Traubenzucker in vier- bis fünffachem Überschuß hinzu. Hierbei schied sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa vorhandenes Silber als Metall, Kupfer als Oxydul ab. Hiervon wurde abfiltriert und nun in der Wärme nach eventuellem weiteren Zusatz von Traubenzucker das

[1]) H. Bailey: Journal of the chemical Society **51**, 679 (1887).
[2]) Siehe Seite 24 u. f.
[3]) J. Löwe: Zts. f. analytische Chemie **22**, 498 (1883).

Wismut als Metall gefällt. Etwa vorhandene, nicht reduzierbare Metalle, wie z. B. Zink, blieben hierbei in Lösung. Nach sorgfältigem Auswaschen schmolz Löwe das Metall mit Kienruß im bedeckten Tiegel zusammen. Das so gereinigte Wismut wurde in Salpetersäure aufgelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft und endlich bei stets bedeckt gehaltener Platinschale anfangs bei kleiner, dann bei größerer Flamme erhitzt; schließlich wurde das Oxyd geschmolzen. Hierbei erhielt Löwe folgende Werte:

angewendet Wismut	erhalten Oxyd	Wismut in %	Sauerstoff in %	Atomgew. O = 16
11,309	12,616	89,640	10,360	207,663
12,2776	13,694	89,648	10,352	208,036
	Mittel:	89,644	10,356	207,899.

Bis zum Jahre 1889, als Classen[1]) mit der Neubestimmung des Atomgewichts des hier in Betracht kommenden Elementes begann, war somit die Mehrzahl der exakteren Arbeiten zugunsten des Wertes 208 ausgefallen. Classen wurde zu seiner Neubestimmung veranlaßt, als van Aubel[2]) die Entdeckung gemacht hatte, daß die als chemisch rein bezogenen Wismutsorten zweier Fabriken (Schering und Trommsdorf) sich bei physikalischen Untersuchungen verschieden verhielten. Van Aubel beobachtete den Einfluß der Temperatur auf den elektrischen Widerstand von Wismutstäbchen und erhielt bei den einzelnen Metallpräparaten der beiden Fabriken differierende Werte. Auch für das spezifische Gewicht und für den Schmelzpunkt stellte er Abweichungen fest. Durch genaue chemische und spektralanalytische Untersuchung gelang es ihm nachzuweisen, daß diese Differenzen aus zahlreichen Verunreinigungen in wechselnder Menge abgeleitet werden konnten.

Classen stellte sich sein Ausgangsmaterial in anderer Weise dar, als es die früheren Forscher getan hatten. Nach vielen Versuchen kam er zu der Einsicht, daß die Metallsorten, welche bei den früheren Atomgewichtsbestimmungen des Wismuts angewandt worden waren, nicht vollkommen frei

[1]) A. Classen: Ber. **23**, 938 (1890).
[2]) van Aubel: Ann. chim. et. phys. VI. Serie XVIII.

von fremden Beimengungen gewesen seien. Er gewann die Überzeugung, daß sich reines Wismut weder aus käuflichem Metall noch aus käuflichem Wismutsubnitrat durch fraktionierte Fällung erhalten lasse, und er versuchte nunmehr, ob ein völlig reines Produkt auf elektrolytischem Wege zu bekommen sei. Zur Erzeugung des Stromes benutzte er Akkumulatorenbetrieb, nachdem sich Batterie- oder Maschinenstrom als unbrauchbar erwiesen hatte. Die positive Elektrode bildete eine Platinschale, welche auf dem Boden des Becherglases durch eine Elektrode von gewöhnlicher Form festgehalten wurde, der negativen Elektrode gab Classen die Form eines Kegels[1]). Der weitaus größte Teil des Wismuts schied sich an der Kathode als Metall ab, während ein äußerst kleiner Teil mit dem in dem benutzten Material enthaltenem Blei zur Anode wanderte, wo sich wismuthaltiges Bleisuperoxyd bildete. Classen untersuchte das an der Kathode niedergeschlagene Metall auf spektralanalytischem Wege und fand es vollkommen frei von Beimengungen, also auch von Kupfer und Blei.

Dieses Metall wurde auf folgende Art und Weise in Oxyd übergeführt: 20 bis 30 g Wismut brachte Classen in eine Platinschale von 90 mm Durchmesser, die er wieder in eine andere Schale aus dem gleichen Material von 120 mm Durchmesser stellte. Erstere bedeckte er mit einer 92 mm im Durchmesser breiten Platinschale und stülpte über diese eine solche von 105 mm Durchmesser und 60 mm Tiefe derart, daß letztere den Boden der größten Schale berührte. Er löste das Wismut in reinster verdünnter Salpetersäure auf dem Dampfbade auf und verdampfte die Flüssigkeit möglichst bei Luftabschluß. Den Rückstand erhitzte er zunächst 24 bis 28 Stunden bei 90 Grad, dann langsam steigend bis 250 Grad. Schließlich erhöhte er die Temperatur so weit, bis das Oxyd in Fluß geraten war. Nach dem Erkalten wurde wieder gewogen. Als Mittel von 9 Versuchen erhielt Classen die Zahl 208,90235, zu Sauerstoff gleich 16 und nach der Reduktion auf den luftleeren Raum. Seine Resultate waren folgende:

[1]) Vgl. hierzu: A. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse 1. Auflage S. 46 und Ber. 20, 2771 und 1096.

angew. Wismut	erhalten Oxyd	Atomgew. zu O = 16, red. auf den luftleeren Raum
25,0667 g	27,9442 g	209,04974
21,0691 g	23,4875 g	209,06726
27,2596 g	30,3922 g	208,82489
36,5195 g	40,7131 g	208,98019
27,9214 g	31,1295 g	208,86062
32,1188 g	35,8103 g	208,79693
31,1000 g	33,5587 g	208,84337
26,4825 g	29,5257 g	208,83146
19,8008 g	22,0758 g	208,86665
246,3384 g	274,6370 g	208,90235.

Nachdem diese Arbeit veröffentlicht war, erhob Schneider[1]) seine Stimme und führte aus, daß bei aller Anerkennung der Mühe und Sorgfalt, die Classen bei seiner Bestimmung zweifellos angewandt habe, das genaue Abschätzen der Vorwürfe, die gegen seine Arbeit erhoben worden seien, ihm nicht die Überzeugung verliehen habe, daß der Classensche Wert der Wahrheit näher käme als die von ihm gefundene und von Marignac bestätigte Zahl 208.

Hierauf erwiderte Classen[2]), daß die Methode, die Schneider zur Reinigung seines Wismutmaterials benutzt hatte, ungenügend sei. Er habe in Handelsprodukten des Wismuts Blei in ganzen Prozenten gefunden und außerdem noch verhältnismäßig beträchtliche Mengen Eisen und Kupfer. Selbst nach sechzehnmaliger Fällung habe er aus dem Wismutsubnitrat kein reines Metall erhalten, es war noch mit Blei und anderen Metallen verunreinigt. Außerdem habe das Schneidersche Material durch das Schmelzen mit unreinem Fluß im hessischen Tiegel wohl auch noch Silicium aufgenommen. Aus allen diesen Gründen müßte der Schneidersche Wert angezweifelt, der seinige hingegen anerkannt werden.

Auf diese Einwände gab Schneider[3]) zur Antwort, daß die Analyse seines Rohwismuts, das er für seine Bestimmung bezogen hatte, nicht mehr als mit 0,18% anderer Stoffe ver-

[1]) Schneider: J. pr. Chemie **42**, 553.
[2]) Classen: J. pr. Chemie **43**, 133.
[3]) Schneider: J. pr. Chem. **44**, 23.

unreinigt gewesen sei. Um jedoch ein besseres Argument ins Feld führen zu können, entschloß er sich, zur Kontrolle seiner alten Bestimmung, diese einer Revision zu unterziehen[1]). Schneider ging sowohl bei der Reindarstellung seines Materials als auch bei der Oxydation selber mit so großer Sorgfalt und mit so peinlicher Gewissenhaftigkeit zu Werk, daß in dieser Beziehung nichts mehr gesagt werden konnte.

Sein Ausgangsmaterial gewann er auf folgende Weise: Wismutsubnitrat wurde mit so viel reiner Salpetersäure behandelt, daß eben Lösung eintrat. Hierauf gab Schneider reines Ammoniak im Überschuß hinzu und übersättigte mit gelbem Schwefelammonium. Das Schwefelwismut ließ er absitzen und filtrierte. Den Niederschlag digerierte er eine Nacht lang mit verdünnter Salzsäure, um etwaige vorhandene Spuren Eisen zu entfernen. Hierauf wurde abermals filtriert und gehörig ausgewaschen. Nachdem Schneider das Schwefelwismut sorgfältig getrocknet hatte, zersetzte er es mit starker reiner Salpetersäure. Die dadurch erhaltene Lösung von Wismutnitrat wurde dekantiert und zur Trockne verdampft. Den Rückstand schwemmte Schneider in Wasser auf und wusch ihn solange mit reiner Natronlauge, bis jede Spur Schwefelsäure verschwunden war. Das nach dem Erhitzen zurückbleibende Wismutoxyd löste er in Salpetersäure, welche sorgfältig gereinigt worden war, auf und verwandelte das gebildete Nitrat in Subnitrat. Dieses führte Schneider durch Glühen in Oxyd über. Die ganze Behandlung wurde dreimal ausgeführt. Das schließlich erhaltene Oxyd reduzierte er durch reines Wasserstoffgas zu Metall. So erhielt er ein Ausgangsmaterial, in dem er auch auf spektroskopischem Wege kein fremdes Element nachweisen konnte.

Um das Oxyd zu erhalten, löste Schneider das Wismut in frisch destillierter Salpetersäure auf und goß die Lösung in einen vorher sorgfältig ausgeglühten, gewogenen Tiegel von Berliner Porzellan. Auf dem Wasserbade wurde abgedampft und zum Schluß, um das Nitrat in basisches Salz zu verwandeln, wurde Wasser in den erkalteten Tiegelinhalt gegeben

[1]) Schneider: J. pr. Chem. 50, 461.

und dann wieder abgedampft. Endlich wurde der Tiegel vorsichtig im Luftbade erhitzt und zuletzt zugedeckt über freier Flamme geschmolzen, bis Gewichtskonstanz eintrat. Bei diesen Versuchen wurde jeder Verlust auf das peinlichste vermieden[1]).

Die Resultate, welche Schneider erhielt, bestätigten den von ihm früher gefundenen Wert 208.

angewendet Wismut	erhalten Oxyd	Atomgewicht O = 16
5,0092	5,5868	208,14
3,6770	4,1016	207,84
7,2493	8,0854	208,09
9,2479	10,3042	208,15
6,0945	6,7979	207,94
12,1588	13,5610	208,11
		Mittelwert: 208,05.

Im Jahre 1904 führte, wie schon kurz erwähnt wurde, L. Birckenbach[2]) eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuts aus. Die Gesichtspunkte, von welchen aus er sich bei seiner Arbeit leiten ließ, waren zu untersuchen, ob vielleicht irgendeine der beiden oben genannten Bestimmungen eine konstante Fehlerquelle in sich schlösse.

Anfangs versuchte Birckenbach andere Wismutverbindungen für seine Arbeit zu verwenden. Jedoch ohne Erfolg. Denn weder ließ sich das Wismutjodid sicher und leicht analysieren, noch gelang es ihm, organische Verbindungen dieses Elementes, wie z. B. das xantogensaure oder das oxalsaure Wismut, in konstanter Zusammensetzung zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial benutzte er vier verschiedene Wismutsorten, von denen die erste nur zu Vorversuchen diente, die zweite nach der Schneiderschen Methode hergestellt war,

[1]) Eine nähere Beschreibung des ganzen Verfahrens und der dabei angewandten Apparatur findet man im J. pr. Chem. 50, 461.

[2]) L. Birckenbach: Über das Atomgewicht des Wismuts. Inaug.-Dissert., Erlangen 1905.

während er die dritte nach dem Classenschen Verfahren gewann. Da wir auf dieselbe Art und Weise hergestellte Metallsorten benutzten, werden wir die betreffenden Methoden noch eingehender weiter unten schildern[1]). Die vierte Metallsorte endlich war Birckenbach von seiten Classens zur Verfügung gestellt worden. Nach verschiedenen Vorversuchen über die bequemste und genaueste Überführung des Metalles in das Oxyd, entschloß sich Birckenbach denselben Weg einzuschlagen, den Schneider gewählt hatte. 10—30 g des Metalles wurden in einem Glasgefäß[2]) durch Salpetersäure gelöst, die Wismutnitratlösung wurde auf dem Wasserbade im Porzellantiegel abgedampft. Hierauf wurde im Asbestbade erst bei kleiner, dann bei größerer Flamme erhitzt. Durch vorgelegte Gefäße überzeugte sich Birckenbach, daß keine Wismutteilchen durch die entweichenden nitrosen Dämpfe mitgerissen wurden. Schließlich wurde über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geschmolzen[3]).

Die Resultate waren die folgenden:

Benutzte Wismutsorte	angewendet Wismut	erhalten Oxyd	Atomgewicht auf den leeren Raum red. O = 16
II gewonnen	9,63289	10,74328	208,22
n. Schneider	10,41101	11,61288	208,04.
	10,97914	12,24528	208,11
	10,1199	11,2880	208,10
		Mittel:	208,11
III gewonnen	18,96770	21,15541	208,08
nach Classen	11,99601	13,38001	208,01
	27,23022	30,37392	207,88
	24,9817	27,86431	207,90
		Mittel:	207,98.

[1]) S. Seite 18 u. f.

[2]) S. Figur 5 Seite 57.

[3]) Eine eingehende Schilderung des Verfahrens und der dabei angewandten Apparatur findet man in der Dissertation v. L. Birckenbach: Über das Atomgewicht des Wismuts, Erlangen 1905.

IV Von Classen	10,11284	11,27998	207,94
zur Verfüg. gest.	23,35991	31,63053	208,10
		Mittel:	208,02
		Mittel aller Werte:	208,04.

Somit erhielt Birckenbach nicht nur mit dem Schneiderschen, sondern auch mit dem Classenschen Metall den alten Wert 208 bestätigt.

Außer der Oxydationsmethode versuchte Birckenbach auch mit Hilfe der Reduktionsmethode, die Marignac[1]) schon probiert hatte, eine Bestimmung auszuführen. Hier seien die Resultate, die Birckenbach bei seinen Versuchen erzielte und die ebenfalls zugunsten des kleineren Wertes ausgefallen sind, angeführt:

benutzte Mettallsorte	angewandt Oxyd	erhalten Metall	Atomgewicht red. auf d. leeren Raum: O = 16
II	1,45827	1,30751	208,14
II	2,12432	1,90461	208,04
II	3,0021	2,6918	207,92
III	2,1012	1,8840	208,17
III	3,0182	2,70620	208,16
III	1,9091	1,71171	208,02
		Mittel:	208,08.

Fast gleichzeitig mit uns führte, wie schon erwähnt, H. Mehler[2]) eine Neubestimmung des hier in Frage kommenden Wertes aus. Ihm standen vier Wismutsorten zur Verfügung, von denen die eine nach der Classenschen, die zweite nach der Schneiderschen Methode gewonnen war; die dritte Sorte war ihm von Classen überlassen worden, während endlich die vierte zwar auch auf elektrolytischem Wege abgeschieden wurde, jedoch einer anderen Vorreinigung unterlag. Mehler löste käufliches Wismutmetall in Salpetersäure und fällte aus der Lösung durch Zusatz von viel Wasser basisches Nitrat. Der Niederschlag wurde sorgfältigst mit Wasser gewaschen, dann wieder in Salpetersäure gelöst, worauf die gleiche Prozedur wiederholt wurde. Das so erhaltene

[1]) Marignac: Archives des Sciences Physiques et Naturelles 1883, X, 10.

[2]) H. Mehler: Über das Atomgewicht des Wismuts. Inaug.-Dissert., Erlangen 1905.

basische Wismutnitrat wurde wieder mit Salpetersäure in Lösung gebracht, zu der konzentrierten, stark sauren Lösung eine konzentrierte Lösung von reinster Oxalsäure im Überschuß gegeben und nach gehöriger Durchmischung mit einer großen Menge Wasser versetzt. Nach sorgfältigstem Auswaschen wurde das ausgefallene Wismutoxalat getrocknet und unter einer Decke von ausgeglühtem Kienruß geglüht. Der erhaltene Regulus wurde mit reinstem Cyankalium umgeschmolzen. Das so erhaltene Metall wurde dann der Elektrolyse in salpetersaurer Lösung unterworfen. Zur Bestimmung des Atomgewichtes führte Mehler das Wismut in das Bromid über, bestimmte darauf den Bromgehalt des gewogenen Salzes mittels der Silberfällung und berechnete sich den gesuchten Wert aus der erhaltenen Menge Silberbromid. Die Überführung des Wismuts in das Bromid geschah in einem mit Stickstoff gefüllten Apparat; durch eine sinnreiche Einrichtung wurde erreicht, daß das Wismutbromid aus dem Apparat auf die Wage gebracht werden konnte, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen. Zur Fällung des Broms durch Silbernitrat wurde das Wismuthalogenid mit doppeltnormaler Salpetersäure gelöst, wobei jede Vorkehrung zur Verhütung eines Verlustes an Bromwasserstoffsäure getroffen war. Die Abscheidung des Silberbromides geschah bei rotem Lichte. Zur Berechnung des Atomgewichtes des Wismuts war dasjenige des Broms auf 79,960, dasjenige des Silbers auf 107,934, beide natürlich auf $0 = 16$ bezogen, gesetzt worden.

Mehlers Resultate sind folgende:

Metallsorte	angewendet Wismutbromid	erhalten Silberbromid	Atomgew. $0 = 16$.
I von Classen	3,77071	4,74323	208,24
überlassen	4,37676	5,50932	207,92
II nach Classens	3,64088	4,58160	208,05
Methode gew.	4,57894	5,76183	208,08
III nach Schneiders	4,53204	5,70410	207,89
Methode gew.	2,85054	3,58682	208,10
IV wie oben be-	4,58310	5,76618	208,14
schrieben dargest.	6,47910	8,15465	207,99
		Mittel:	208,05

Aus dem hier gegebenen Überblick über die bisherigen Arbeiten über das Atomgewicht des Wismuts geht hervor, daß die große Mehrzahl zugunsten von 208 ausgefallen ist, und es dürfte somit dieser Wert der Wahrheit entsprechen.

Bei der großen Wichtigkeit, die diese Frage für die chemische Wissenschaft hat, und bei der großen Differenz der in Betracht kommenden Werte schien es uns notwendig, die Marignacsche Arbeit[1]) einer Revision zu unterziehen. Bei der Durchsicht der Literatur war es uns nämlich aufgefallen, daß die von Marignac ausgeführte Sulfatmethode von Classen[2]) als ungenau verworfen worden war, dem es nicht gelungen war, das schwefelsaure Wismut gewichtskonstant zu erhalten, während jener bei dieser Bestimmungsart weniger Schwierigkeiten antraf, als er erwartet hatte. Classen glaubte, daß seine Erfahrungen im Einklang ständen mit den von Bailey[3]) gemachten Beobachtungen. Beim Nachlesen der Arbeit des englischen Forschers haben wir jedoch gefunden, daß dies ein Irrtum war, da es Bailey wohl gelungen war, das Wismutsulfat konstant zu erhalten, allerdings erst nach längerem Erhitzen bei 360—405°. Wir entschlossen uns deshalb, diese Verhältnisse näher zu prüfen und, falls uns die Methode genügende Sicherheit zu bieten schien, die Synthese des Sulfates zur Atomgewichtsbestimmung des Wismuts auszuführen.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Hier sei gleich erwähnt, daß alle Glasgefäße, die von uns bei der Atomgewichtsbestimmung gebraucht wurden, zur Entfernung der wasser- und säurelöslichen Substanzen aus dem Glase wochenlang ausgedämpft wurden.

Wasser.

Das im hiesigen Institut gewöhnlich angewandte destillierte Wasser erwies sich als nicht rein genug für unsere Zwecke,

---

[1]) Marignac: Archives des Sciences Physiques et Naturelles 1882, X, 10.
[2]) Classen: Ber. **23**, 948 (1890).
[3]) H. Bailey: Journal of the chemical Society **51**, 679 (1887).

da es beim Abdampfen einen wägbaren Rückstand hinterließ. Um es gründlich zu reinigen, verfuhren wir wie folgt: Wir füllten zuerst ungefähr 10 Liter davon in eine Flasche, die schon seit längerer Zeit stets Wasser enthalten hatte und deshalb Gewähr dafür bot, daß das Glas kein wasserlösliches Silicat mehr enthalte. Trotzdem dämpften wir die Flasche nochmals mehrere Tage lang gehörig aus. Zu dem in diese Flasche gegossenen Wasser gaben wir frisch gelöschten Kalk hinzu und ließen die Mischung 14 Tage lang bei geschlossenem Gefäß stehen. Inzwischen unterwarfen wir unsere für die Destillation bestimmte Platinretorte einer gehörigen Reinigung. Wie Classen[1]) mitteilt, ist das Platin stets etwas eisenhaltig. Dieser Eisengehalt läßt sich nach ihm nur schwer durch Glühen mit Chlorammonium entfernen, sondern besser durch wochenlanges Auskochen mit konzentrierter Salzsäure. Deshalb behandelten wir unsere Retorte erst längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure und glühten hinterher noch einige Male mit Ammoniumchlorid aus. Schließlich erhitzten wir sie noch mit Kaliumbisulfat, und kochten hierauf mit Wasser mehrere Tage tüchtig aus. Aus der so gereinigten Platinretorte destillierten wir das Wasser durch ein Kühlrohr aus Glas, welches ebenfalls vorher tagelang mit Wasser ausgedämpft war. Wir destillierten immer 30 ccm auf einmal. Von diesen warfen wir die ersten und die letzten 10 fort und fingen nur den ca. 10 ccm messenden Mittellauf auf. Dieser wurde in eine gleichfalls sorgfältig ausgedämpfte Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel gegossen, in die vorher einige Kristalle reinen Kaliumpermanganats hineingeschüttet waren. Aus den ursprünglichen 10 Litern erhielten wir schließlich eine Wassermenge von 3 Litern. Diese wurde in der gleichen Weise destilliert. Die jetzt übergehenden Mittelläufe sammelten wir in eine natürlich ebenfalls sorgfältig ausgedämpfte Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel. Das auf diese Weise gewonnene, ungefähr 1 Liter messende Wasser prüften wir auf einen etwaigen Rückstand. Zu diesem Zwecke dampften wir 150 ccm davon in einer Platinschale nach Stas schnell ab. Das Gewicht der geglühten Schale war dasselbe, wie es vor dem Versuche

[1]) Classen: l. c. S. 951.

gewesen war. Trotzdem benutzten wir dieses Wasser noch nicht zu unseren Versuchen, sondern destillierten jedesmal die für unsere Bestimmung nötige Menge Wasser kurz vor dem Gebrauch frisch über, wobei wir ein sorgfältig gereinigtes Kühlrohr aus chemisch reinem Zinn benutzten.

Salpetersäure.

Die gewöhnliche rauchende Salpetersäure ist stets eisen- und chlorhaltig. Von diesen Verunreinigungen läßt sie sich durch Destillation nur äußerst schwer befreien, da das Eisen stets als Chlorid mit destilliert. Wir ließen uns daher reinste rauchende Salpetersäure von der Firma E. Merck in Darmstadt kommen, die an und für sich schon chlor- und eisenfrei ist. Diese Säure wurde aus unserer Platinretorte destilliert, wobei wir auch hier nie mehr als 30 ccm nahmen. Die Mittelläufe, welche hier nur je 5—6 ccm maßen, wurden in eine Flasche gefüllt und in gleicher Weise einer zweiten Destillation unterworfen. Die schließlich gewonnene Säure prüften wir auf Chlor, Eisen und auf einen eventuellen Rückstand. Die Prüfung auf Eisen geschah mit 1 ccm, die mit 10 ccm reinsten Wassers verdünnt waren und zur Entfernung nitroser Dämpfe tüchtig ausgekocht wurden. Nach dem Erkalten gaben wir 4 bis 5 Tropfen einer Ferrocyankaliumlösung hinzu, ohne daß eine Spur von Blau- oder Grünfärbung zu bemerken war. Zur Prüfung auf Chlor nahmen wir ungefähr 1 ccm unserer Säure, verdünnten sie mit 10 ccm reinsten Wassers und gaben einige Tropfen einer gesättigten Silberlösung hinzu. Auch nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln zeigte sich keine Spur von Opalisation. Schließlich prüften wir die Säure auf einen eventuellen Rückstand, konnten jedoch keinen nachweisen. Diese als vollständig rein befundene Säure wurde in einem wochenlang mit rauchender Salpetersäure ausgekochtem Gefäß unter einer Glasglocke im Dunkeln aufbewahrt. Auch von dieser Säure wurde kurz vor dem Gebrauch die gerade nötige Menge frisch destilliert.

Schwefelsäure.

Die Darstellung der Schwefelsäure bewerkstelligten wir durch Destillation aus einer Retorte aus böhmischem Hartglas.

Die Retorte wurde vorher 3 Wochen lang mit konzentrierter Schwefelsäure ausgekocht. Die dabei gelöste Kieselsäure wurde täglich herausgespült. Schließlich überzeugten wir uns, daß nichts mehr aus dem Glase in Lösung ging. Reinste destillierte Säure des Handels, welche schon zweimal im hiesigen Institut destilliert worden war und sich bereits als fast rein erwies, wurde aus dieser Retorte destilliert. Letztere faßte ungefähr 200 ccm und wurde zur Hälfte gefällt. Nachdem sie in ein Sandbad gestellt worden war, wurde erhitzt. Wir ließen jedoch nur eine solche Temperatur zu, bei der die Säure ganz allmählich abdampfte ohne zu stoßen. Täglich gingen ungefähr 50 ccm über, von denen jedoch die ersten 30 fortgeschüttet wurden. Wenn schließlich in der Retorte von den 200 ccm nur noch 20 bis 30 ccm Säure übrig blieben, gossen wir den Rest fort und füllten von neuem auf. Die auf diese Weise gewonnene schon ganz reine Säure wurde nochmals in gleicher Weise destilliert. Die nun übergehende Säure bewahrten wir in einer tüchtig mit Schwefelsäure ausgedämpften Flasche auf. Die Prüfung auf einen eventuellen Rückstand geschah mit 20 ccm — wir brauchten zu unseren Versuchen nie mehr als diese Menge —, die schnell in einer Platinschale abgedampft wurden.

Auch von der Schwefelsäure wurde kurz vor dem Gebrauch die gerade nötige Menge frisch destilliert.

Das Wismutmaterial.

Unsere Wismutsorten stellten wir uns in derselben Weise her, wie es Birckenbach[1]) getan hatte; also eine Sorte nach der Schneiderschen Methode und eine nach der Classenschen. Wir wollten uns eben davon überzeugen, ob mit beiden Metallarten die gleichen Resultate erzielt würden. Außerdem stellten wir uns ein für die Vorversuche bestimmtes Metall dar.

Metallsorte I.

Dieses Metall wurde aus chemisch reinstem Wismutoxychlorid, welches von der Firma E. Merck in Darmstadt be-

[1]) Birckenbach: l. c. S. 19.

zogen worden war, erhalten. Das Salz wurde dreimal umgeschmolzen mit reinstem 98,5prozentigen Cyankalium von derselben Firma. Das hierdurch gewonnene Metall wurde poliert und dann in einem vorher sorgfältig mit Salpetersäure und mit Wasser ausgekochten, gut gereinigten Porzellanmörser zu erbsengroßen Stücken geschlagen. Vor jedem Versuche wurde das Metall noch mehrere Male mit 98,5prozentigem Cyankalium umgeschmolzen, dann poliert und endlich mit einem seidenen Tuche abgerieben.

Metallsorte II.

Bei der Herstellung dieser Sorte wurde die Originalvorschrift Schneiders[1]) peinlich eingehalten. Von der Firma E. Merck bezog man chemisch reinstes Wismutsubnitrat. Vor der eigentlichen Behandlung wurde eine größere Menge hiervon dreimal umgefällt. Man löste darauf das Material in der gerade nötigen Menge reiner Salpetersäure auf (sp. Gew. 1,5). Diese Lösung wurde mit frisch bereitetem Ammoniak übersättigt und hierauf mit frisch dargestelltem Schwefelammonium in hinreichendem Überschusse versetzt. Man digerierte längere Zeit und filtrierte schließlich das Schwefelwismut ab. Nach sorgfältigem Auswaschen wurde der Niederschlag mit verdünnter frisch bereiteter reiner Salzsäure behandelt, um jede Spur des möglicherweise vorhandenen Eisens zu entfernen. Den ausgewaschenen Rückstand goß man in ein großes Becherglas und dekantierte 2 Tage lang mit reiner verdünnter Salzsäure, die achtmal erneuert wurde. Endlich wurde mit Wasser solange dekantiert, bis das Filtrat neutral reagierte, hierauf wurde filtriert und auf dem Wasserbade scharf getrocknet. Sodann zersetzte man das trockne Schwefelwismut mit reiner konzentrierter Salpetersäure, erhitzte die Lösung so lange, als noch rote Dämpfe auftraten und verdünnte etwas mit Wasser. Der ausgeschiedene Schwefel wurde durch mehrfache Filtration entfernt, hierauf wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgeschwemmt und mehrere Male mit überschüssiger Natronlauge

[1]) Schneider: J. p. Chemie 50, 461.

digeriert. Letztere hatte man aus reinstem Wasser und metallischem Natrium in bekannter Weise gewonnen. Sobald das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gab, hörte man mit der Digerierung auf. Die Behandlung mit Natronlauge war aus dem Grunde erforderlich, weil sonst die Gefahr bestanden hätte, daß beim späteren Ausfällen des basischen Nitrats stets etwas basisches Sulfat mitgerissen worden wäre, was unbedingt verhindert werden mußte.

Das hinterbliebene, sorgfältig ausgewaschene Wismutoxyd wurde hierauf in reinster Salpetersäure von mäßiger Konzentration aufgelöst und bis zur Kristallbildung auf dem Wasserbade eingedampft. Nach Beseitigung der Mutterlauge wurden die Kristalle mit stark verdünnter reiner Salpetersäure abgewaschen und durch mehrmaligem Wasserzusatz in basisches Nitrat umgewandelt. Dieses wurde gehörig ausgewaschen, in reinster, mäßig verdünnter Salpetersäure gelöst, worauf die Lösung genau so behandelt wurde, wie soeben beschrieben. Die ganze Operation führte man noch einmal aus. Das schließlich erhaltene basische Nitrat wurde durch mäßiges Erhitzen in Oxyd übergeführt und das Oxyd in einem Strome Wasserstoffgases, welches sorgfältig gereinigt, gründlich gewaschen und getrocknet wurde, zu Metall reduziert. Das Wismut wurde schließlich noch zweimal mit 98,5 prozentigem Cyankalium umgeschmolzen und der Metallregulus im gereinigten Porzellanmörser zu erbsengroßen Stücken geschlagen. Auch dieses Metall schmolzen wir jedesmal vor dem Gebrauche noch zweibis dreimal um.

In dieser Metallsorte konnte selbst mit den feinsten Hilfsmitteln keine fremde Beimengung nachgewiesen werden.

Metallsorte III.

Unser drittes Wismutmetall wurde genau nach dem von Classen[1]) angegebenen Verfahren dargestellt. Reinstes, von der Firma E. Merck bezogenes Wismutoxychlorid wurde in frisch destillierter reiner konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Die Lösung versetzte man unter Umrühren mit reinem Alkohol, filtrierte hierauf die Wismutlösung und verteilte sie

[1]) Classen: l. c. S. 940.

auf Bechergläser von je 4 Litern Inhalt. Aus diesen Lösungen wurde das Wismut als Oxychlorid durch Hinzufügen von reinstem, frisch destillierten und filtrierten Wasser ausgefällt. Nach dem Absitzen der Niederschläge wurden die über dem Oxychlorid stehenden Flüssigkeiten abgegossen und hierauf nochmals mit der gleichen Menge frisch gereinigten Wassers versetzt. Auf diese Weise wurde ungefähr 3 Fünftel des angewandten Wismutmaterials als Oxychlorid ausgefällt. Die überstehenden Flüssigkeiten goß man ab und dekantierte sämtliche Niederschläge zu wiederholten Malen mit Wasser. Sodann wurde solange ausgewaschen, bis im Filtrat keine Spur Salzsäure mehr nachweisbar war. Die Niederschläge wurden nunmehr wieder in reinster Salzsäure aufgelöst, aus den Lösungen Oxychlorid von neuem mit Wasser ausgefällt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit reinstem Wasser tüchtig ausgewaschen. Das ganze Verfahren wurde in dieser Weise zwölfmal wiederholt. Das zuletzt erhaltene Oxychlorid wusch man auf das sorgfältigste aus und löste es nach dem vollständigem Trocknen in reinster Salzsäure auf, verdünnte die Lösung etwas mit reinem Wasser, filtrierte und fällte aus dem Filtrat zu wiederholten Malen mit frisch bereitetem Ammoniak und Ammoniakkarbonat basisches Salz aus. Der Niederschlag wurde auf das sorgsamste ausgewaschen und diese Operation noch zweimal wiederholt. Nach dem Auswaschen wurden sodann die verschiedenen Niederschläge in reiner Salzsäure aufgelöst, worauf man mit reinem Wasser nochmals Wismutoxychlorid ausfällte. Die Flüssigkeiten wurden dekantiert, die Niederschläge bis zur völligen Entfernung des Chlors gehörig ausgewaschen und schließlich getrocknet. Die Reduktion zu Metall geschah hier nicht im Wasserstoffstrom, sondern sie wurde im Porzellantiegel durch Cyankalium ausgeführt, da diese Methode schneller und einfacher zum Ziele führt. Das Umschmelzen wiederholte man zweimal und polierte schließlich den Metallregulus.

Zur Elektrolyse lösten wir das Wismut in reiner Salpetersäure auf, versetzte die Lösung mit frisch destilliertem reinen Ammoniak bis zur beginnenden Abscheidung von basischem Salz und klärten die Trübung mit einigen Tropfen Salpeter-

säure wieder auf, gaben noch weitere 10 ccm hinzu und verdünnten mit einer reichlichen Menge reinen Wassers.

Bei der Elektrolyse machten wir im wesentlichen dieselben Beobachtungen wie Birckenbach[1]) und Mehler[2]).

Da wir bei unseren ersten Elektrolysen keine oder nur eine geringe Abscheidung von Wismut erhielten, neutralisierten wir jedesmal wie oben schon bemerkt wurde, die salpetersaure Lösung mit Ammoniak, gaben dann 10 ccm Säure im Überschuß hinzu und verdünnten mit Wasser. Anfangs nahmen wir die Elektrolyse in einer Platinschale vor, vertauschten sie jedoch bei den anderen Malen mit einem Becherglase von $^1/_2$ Liter Inhalt. Als Anode diente uns ein starker Platindraht, als Kathode ein Platinblech. Das Becherglas war mit durchbohrten Uhrgläsern bedeckt. Die Befestigungsstellen der Anode und der Kathode wurden mit Filtrierpapier umwickelt, um das Hineinträufeln von durch die aufsteigenden Säuredämpfe aufgelösten Metallteilchen des Stativs hintanzuhalten. Als Stromquelle diente die Akkumulatorenbatterie des Laboratoriums. Die Stromstärke betrug 0,5 Ampère, die Spannung 2,5 Volt. Wir sahen von einer Erwärmung der Lösung ab, da sie sich während der Elektrolyse von selber erwärmte und eine Temperatur von 40—50° erreichte. Das Wismut schied sich an der Kathode in silberweißen, festhaftenden sogenannten „Dendriten“ aus. Nur einmal schied sich das Wismut in schwammigem Zustande aus, weil die Lösung wohl jedenfalls zu wenig Säure enthielt. Natürlich benutzten wir das schwammige Wismut zu keinem unserer Versuche. An der Anode setzte sich ein broncefarbener, ziemlich stark glänzender Beschlag ab, der schließlich in kleinen Blättchen auf den Boden fiel[3]). Das Wismut wurde von der

[1]) Birckenbach: l. c. S. 34.

[2]) Mehler: l. c. S. 26.

[3]) Nach Classen soll dieser Niederschlag Blei enthalten. Birckenbach analysierte ihn, fand jedoch kein Blei. Nach ihm enthält er

I. 79 % Bi = 88,1 % Bi_2O_3, 2,98 % aktiven Sauerstoff 8,92 % Wasser
II. 79,3 % Bi = 88,4 % Bi_2O_3, 2,89 % „ „ 8,78 % „

Vgl. hierzu Birkenbachs Dissertation und R. Bünz: Experimentaluntersuchungen über die Wismutperoxyde. Inaug.-Dissert., Erlangen 1905.

Kathode abgebrochen, hierauf mit Wasser, sodann mit absolutem Alkohol und endlich mit absolutem Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wurde es mit 98,5 prozentigem Cyankalium im Porzellantiegel zweimal umgeschmolzen, poliert und in dem gereinigten Porzellanmörser zu erbsengroßen Stücken zerschlagen. Vor dem Gebrauch wurde es jedesmal ein- bis zweimal in Cyankalium umgeschmolzen.

Auch in diesem Metall konnte selbst mit den feinsten Hilfsmitteln keine fremde Beimengung entdeckt werden.

Die Wage.

Die Wage, welche uns zur Atomgewichtsbestimmung zur Verfügung stand, hat H. Mehler[1]) bereits eingehend beschrieben. Sie war ganz neu angeschafft worden und wurde vor Beginn unserer Untersuchung genau auf den Nullpunkt eingestellt. Die Gewichte, welche von der kaiserlichen Normaleichungskommission normiert und auf den luftleeren Raum reduziert waren, befanden sich innerhalb des Wagekastens und konnten durch ein außen angebrachtes Hebelwerk auf die rechte Seite der Wage gebracht werden. Die Ablesung geschah durch ein Mikroskop. Der Nullpunkt blieb während der ganzen Zeit recht konstant und schwankte nur zwischen 10,00 und 9,980. Die Wage stand in einem Raum für sich, der stets gleich temperiert war, und wurde vor der Einwirkung des Tageslichtes und der Sonne geschützt. Die Wägung geschah selbstverständlich mittels der Schwingungsmethode. Der Nullpunkt wurde vor und nach jeder Wägung ermittelt, der Durchschnitt beider Werte in Rechnung gezogen. Wir ließen die Wage jedesmal erst fünf volle Schwingungen ausführen und notierten dann die fünf folgenden auf. Jede Wägung wurde natürlich zweimal ausgeführt. Außerdem hielten wir jedesmal dieselbe Zeit zwischen der Beendigung des Versuches und der Ausführung der Wägung genau ein, da sich ja bekanntlich bei anderer Handhabung Differenzen ergeben können. —

Alle unsere Versuche wurden in einem Raume ausgeführt, der extra für Atomgewichtsbestimmungen reserviert ist, so

[1]) H. Mehler, l. c., S. 35.

daß wie vor dem Einfluß schädlicher Gase, vollkommen geschützt waren.

Die Synthese des Sulfates.

Die Synthese des Sulfates zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuts zu benutzen, ist, wie schon mitgeteilt wurde, von Marignac[1]) im Jahre 1883 versucht worden.

Dieser Forscher schreibt, nachdem er die Resultate der Reduktion des Oxydes zu Wismut verworfen hatte, über seine Sulfatmethode wie folgt:

En conséquence, j'ai cherché si je n'obtiendrais pas des résultats plus sûrs par un autre procédé qui a été avantageusement employé dans bien des cas, par la conversion directe de l'oxyde de bismuth en sulfate et la comparaison de leurs poids en partant du poids atomique du soufre 32,06, déterminé par M. Stas avec une très grande précision.

Je m'attendais cependant à éprouver de grandes difficultés dans l'expulsion complète de l'acide sulfurique par l'évaporation, sans qu'il y eût décomposition du sulfate de bismuth. J'ai été surpris, au contraire, de la facilité avec laquelle on arrive à ce résultat, même lorsqu'on ne dispose pas d'une étuve à température constante, J'opère de la maniere suivante:

L'oxyde, dont je prends 2,5 à 3 gr, est placé dans une capsule de platine de 6 cm. de diamètre, qu'une seconde capsule, d'un diamètre très peu plus grand, ferme assez exactement, quand on l'y a bien enfoncée, pour qu'une substance même fort hygrométrique, comme un sulfate déshydraté par la chaleur, puisse y rester, sans présenter de variation de poids sensible, un temps bien supérieur à celui qui est nécessaire pour une pesée. L'oxyde est pesé dans ces deux capsules après avoir été fortement chauffé.

La dissolution est opérée par l'acide azotique; puis on ajoute, avec un tube gradué, une quantité d'acide sulfurique légèrement supérieure à celle qui serait nécessaire pour la conversion de l'oxyde en sulfate. On pourrait opérer directement la dissolution par l'acide sulfurique étendu, mais le sulfate étant beaucoup moins soluble que l'azotate, on ne pourrait traiter dans la même capsule qu'une bien moindre quantité d'oxyde.

Pour évaporer la dissolution et dessécher le sulfate on dispose la capsule sur un creuset de platine ayant à peu près le même diamètre, mais sur l'ouverture duquel elle repose sur un triangle de manière à ne pas toucher directement les bords du creuset. Celui-ci est suspendu dans l'intérieur d'un cylindre en terre de 8 cm. de diamètre, et à 6 cm. au-dessus d'un bec Bunsen ordinaire. Lorsque la flamme du gaz est la plus petite possible, l'eau n'entre jamais en ébullition dans la capsule, l'évaporation se fait donc assez lentement sans risque de projection; c'est la partie la plus longue de

[1]) C. Marignac: Vérification de quelques poids atomiques. Archives des Sciences Physiques et Naturelles 1883 X, 18.

l'opération. Lorsque la matière paraît desséchée, on élève graduellement, mais très lentement, la flamme du gaz jusqu'à ce qu'on voie apparaître quelques vapeurs d'acide sulfurique. L'extrémité de la flamme est alors encore à plus d'un centimètre de distance du fond du creuset qui ne doit nullement rougir. Dans ces conditions, par suite du courant d'air assez rapide qui s'établit autour de la capsule, la volatilisation de l'acide sulfurique est assez rapide. En deux heures au plus, les 0,5 ou 0,6 g d'acide que l'on avait ajouté en excès sont chassés, on ne voit plus se former de vapeurs. On s'assure aisément de l'expulsion complète de l'acide en recouvrant la capsule de son couvercle; en le relevant un quart d'heure plus tard, on constate l'absence de toute fumée blanche et de tout dépôt d'acide à la surface inférieure du couvercle. On retire alors la capsule, fermée exactement par celle qui lui sert de couvercle et on la porte sur un bloc de métal placé lui-même sous une cloche en présence d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. Enfin l'on pèse après le refroidissement.

Le tout est reporté dans le cylindre dont le chauffage est resté le même. Si l'on fait une nouvelle pesée au bout d'une heure, s'il y a une diminuation de poids, elle ne dépasse généralement pas 0,001 g. On peut encore recommencer le chauffage dans les mêmes conditions, le poids ne varie plus, pourvu que l'on maintienne la capsule à peu près fermée pour éviter le contact des produits de la combustion du gaz. On peut même élever sensiblement la flamme du gaz sans produire de nouvelle perte.

Mais si on l'élève assez pour faire rougir le fond du creuset, bien qu'il soit à 4 cm. du fond de la capsule, une perte de poids se produit très lentement, mais d'une manière persistante, par suite d'une décomposition du sulfate.

Ces opérations, comme on le voit, ne présentent aucune difficulté; mais une précaution indispensable est, après une première détermination, d'humecter le sulfate de bismuth avec de l'acide sulfurique très étendu et de répéter la dessiccation. Lors même que l'oxyde de bismuth a été complètement dissous par l'acide azotique et que la solution a été évaporée avec un excès d'acide sulfurique, il reste encore quelques traces d'azotate non décomposé, et une nouvelle évaporation avec de l'acide sulfurique est nécessaire. Il y a toujours une augmentation de poids de quelques milligrammes par cette seconde opération. J'ai même observé encore, dans quelques cas, une très légère augmentation par un troisième traitement, mais jamais au delà.

Voici les résulats obtenus par cette méthode:

	Oxyde de bismuth	Sulfate	Sulfate p. 100 d'oxyde	Poids atomique (S = 32,06 O = 16)
I	2,6503	4,0218	151,749	208,06
I	2,8025	4,2535	151,775	207,94
II	2,710	4,112	151,734	208,13
II	2,813	4,267	151,688	208,33
III	2,8750	4,3625	151,739	208,11
III	2,7942	4,2383	151,682	208,36
		Moyenne	151,728	208,16.

Im Jahre 1887 veröffentlichte Bailey[1]) eine Arbeit, die sich gleichfalls mit dem Wismutsulfat beschäftigte, die aber, wie wir schon in der Einleitung erwähnten, vor allem untersuchen sollte, wann beim Wismutsulfat absolute Gewichtskonstanz eintritt, und bei welcher Temperatur die Zersetzung dieses Salzes beginnt. Aus der Arbeit dieses Forschers sei folgendes hier angeführt:

On heating bismuth trioxyde with pure concentrated sulphuric acid, a clear solution is obtained. When this is allowed to cool under such conditions that the sulphuric acid does not take up moisture from the air, a beautifully crystalline product separates.

The sulphuric acid was decanted and used to dissolve a fresh portion of the oxyde. The sulphate so obtained was purified by repeated crystallisation from hot sulphuric acid. A portion of the sulphate was placed in a platinum boat and introduced into the heating tube, and as in this experiment the object was to ascertain the temperature limits spoken of above, it was advisable not to take too large a quantity for this experiment. The results were as follow:

Bismuth sulphate heated	.	.	.	.	.	at 340°	weighed	0,7253 g
„	„	„	3	hours	longer at	345°	„	0,7223 „
„	„	„	3	„	„ „	345°	„	0,7223 „
„	„	„	3	„	„ „	365°	„	0,7222 „
„	„	„	5	„	„ „	386°	„	0,7223 „
„	„	„	5	„	„ „	405°	„	0,7224 „
„	„	„	9	„	„ „	435°	„	0,7148 „

Thus se salt up to 405° remained quite constant within the error of experiments, but at 405° it lost 0,0076 g in the course of nine hours. At 345°, therefore, normal sulphate of bismuth gives up the excess of free sulphuric acid, and between 405° and 435° decomposition of the salt commences.

A second and larger portion was now taken, and heated with the following results.

After	8	hours	.	.	.	at 360°	weighed	2,2189 g
„	3	„		longer	at	376°	„	2,2186 „
„	2	„		„	„	405°	„	2,2185 „
„	4	„		„	„	418°	„	2,2165 „

The point of decomposition is in this case more nearly approximated, and falls therefore between 405° and 418°, and it was not considered necessary to attempt to fix it with any greater degree of precision. We make take it that sulphate of bismuth may be safely heated as high as 405° beyond this there is risk of decomposition. A determination of sulphuric acid gave for 2,2155 g. of the sulphate 1,4615 g. of oxide, and the atomic weight of bismuth calculated from these results is 208,33. A third series

[1]) G. H. Bailey: Journal of the chemical Society **51**, 679 (1887).

of experiments was made under like conditions, the respective weights of sulphate and oxide being 1,5635 g. and 1,0267 g., giving an atomic weight of 208,43.

The sulphate retains its crystalline character even after heating, and does not very readily take up moisture from the air, indeed 1,5566 g. exposed for a quarter of an hour increased only half a milligram in weight. All the weighings were made, however, with the platinum boat enclosed within a tube, so as to avoid any error arising from this cause, and correction was made for displacement of air, with allowance for variation of temperature and pressure.

Die Baileyschen Werte, die auf O = 15,96, S = 31,984 berechnet wurden, ergeben auf auf O = 16, S = 32,06 bezogen die Zahlen

I 208,85
II 208,95
Mittel: 208,90.

Sie sind also bedeutend höher als die Marignacschen Zahlen und kommen dem von Classen gefundenen Atomgewicht sehr nahe.

Da nun jedoch Bailey, wie er selbst in der Einleitung zu seiner Arbeit bemerkt, zu seinen Untersuchungen kein Material benutzt hat, das denjenigen Grad der Reinheit besaß, der für eine Atomgewichtsbestimmung unbedingt erforderlich ist, und da er ferner schreibt, daß er seine Versuche nicht als solche angesehen wissen wolle, bei denen die für eine sorgfältige Atomgewichtsbestimmung nötige Vorsicht und Genauigkeit angewandt worden sei, so darf man schon aus diesem Grunde nicht zu großen Wert auf seine Zahlen legen. Außerdem ist aber noch der von ihm eingeschlagene Weg recht umständlich und Quelle weiterer unvermeidlichen Versuchsfehler. Hier sei nur angeführt, daß Bailey, da er die Schwefelsäure in Wismutsulfat wohl sicher als schwefelsaures Barium bestimmt hat — eine genauere Angabe gibt er nicht — nach dem Auflösen des Salzes erst das Wismut ausfällen mußte und dann erst im Filtrat die Schwefelsäure bestimmen konnte! Ein für eine Atomgewichtsbestimmung zu weiter Weg!

Wir sind auf die Baileysche Arbeit nur deshalb genauer eingegangen, weil sie für uns insofern von großem Werte ist, als sie uns genauen Aufschluß über die Konstanz des Wis-

mutsulfates gibt. Classen[1]) hatte auch die Verhältnisse geprüft, bei denen das hier in Frage kommende Salz konstant ist und bei denen es sich zu zersetzen anfängt. Er fand jedoch, daß der Punkt, bei dem das Wismutsulfat konstant ist, ohne daß es anfängt zu zerfallen, schwer zu treffen sei. Aus Baileys Arbeit hingegen geht klar hervor, daß das Sulfat sich zwischen 345° und 405° nicht zersetzt und daß die Temperatur, bei der der Zerfall beginnt, zwischen 405° und 418° liegt, ein Resultat, welches durch unsere Untersuchungen im wesentlichen bestätigt wird.

Als wir mit der Synthese des Sulfates begannen, waren wir uns wohl bewußt, daß wir auf ziemlich große Schwierigkeiten stoßen würden. Marignac hatte diese Bestimmung des schwefelsauren Wismuts allerdings verhältnismäßig leicht gefunden; doch vermissen wir bei ihm vor allem die genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur, die, wie schon aus Baileys Arbeit erhellt, ständig geregelt und kontrolliert werden muß.

Unsere erste Sorge war es, uns davon zu überzeugen, ob das Wismutsulfat überhaupt mit absoluter Genauigkeit konstant zu erhalten sei oder nicht. Wir wollten die Sulfatmethode natürlich nur dann zulassen, wenn für uns auch nicht der geringste Zweifel über die Wägbarkeit dieses Salzes bestehen blieb.

Zwei Fragen waren es, die wir uns bei Beginn unserer Untersuchung vorlegen mußten.

1. Welcher Weg ist der genaueste zur Darstellung des Wismutsulfates?

2. Welche Apparatur bietet uns die zuverlässigste Gewähr für die genaueste Regulierung und ständige Kontrollierung der Temperatur?

Die Beantwortung der ersten Frage machte keine Schwierigkeiten. Um das Sulfat darzustellen konnten wird das Metall oder das Oxyd direkt in Schwefelsäure auflösen, oder wir konnten das Wismut oder das Oxyd mit Salpetersäure behandeln und die entstandene Lösung mit Schwefelsäure abdampfen.

[1]) Classen: l. c. 948.

Was nun die direkte Auflösung des Wismuts in Schwefelsäure anlangt, so machten wir einige Versuche über die Löslichkeit des Metalles in dieser Säure. Wir fanden, daß verdünnte Säure das Metall fast gar nicht angreift, und daß auch starke Schwefelsäure nach tagelangem Erwärmen auf dem Wasserbade nur sehr geringe Mengen Wismut auflöst. Nur siedende konzentrierte Schwefelsäure löste genügende Mengen des Metalles auf. Hierdurch war die Unmöglichkeit erwiesen, diesen einfachsten Weg zu betreten, denn es ist natürlich ausgeschlossen, bei einer Atomgewichtsbestimmung eine Temperatur beim Lösen zuzulassen, bei der das Lösungsmittel ins Sieden gerät, da sonst Verluste unvermeidlich sind.

Die Auflösung des Wismutoxydes in Schwefelsäure wählte Bailey. Doch da dieser Forscher erst das fertige Sulfat wog und hierin die Schwefelsäure bestimmte, war für ihn die größere oder geringere Löslichkeit des Oxydes in dieser Säure nicht von so großer Wichtigkeit wie für uns. Zu unseren Zwecken war die Löslichkeit des Wismutoxydes in Schwefelsäure nicht groß genug, und wir hätten, wenn dieser Weg von uns gewählt worden wäre, mit zu großen Flüssigkeitsmengen neben zu kleinen Quantitäten Wismutoxyd arbeiten müssen. Beides mußte aber vermieden werden.

Hierzu kann aber noch ein dritter Übelstand.

Wollten wir uns dieser Methode bedienen, so hätten wir uns als Ausgangsmaterial Wismutoxyd herstellen müssen. Um dies zu erhalten, hätten wir basisches Wismutnitrat im Porzellantiegel oder im Platintiegel stark erhitzen müssen. Uns widerstrebte dies aber. Wenn auch die früheren Forscher auf diesem Gebiete, welche das Wismutoxyd als Ausgangsmaterial benutzt hatten, keine Kieselsäure, resp. kein Platin[1]) in dem angewandten Oxyd hatten nachweisen können, so trugen wir doch Bedenken, uns desselben Ausgangsmaterials zu bedienen, denn es hätte schließlich doch möglich sein können, daß das Oxyd ganz geringe, kaum nachweisbare, Spuren von Kieselsäure oder Platin in sich aufnähme, wodurch dann eine Fehlerquelle entstanden wäre.

---

[1]) Siehe hierzu L. Birckenbachs Dissertation, S. 48.

Derselbe Grund zwang uns auch, den von Marignac befolgten Weg, das Wismutoxyd in Salpetersäure aufzulösen und hierauf die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure abzurauchen, nicht zu betreten. Wir konnten uns eben nicht entschließen, eine Methode zu wählen, die zwar von hervorragenden Forschern angewandt worden war, die uns aber nicht die volle Gewähr geben konnte, daß das Ausgangsmaterial den höchsten Grad der Reinheit habe.

Wir entschlossen uns daher, das metallische Wismut in Salpetersäure aufzulösen, zu der Lösung Schwefelsäure zuzugeben und zur Trockne abzudampfen. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens erfolgt weiter unten.

Sehr schwierig war es dagegen, die zweite Frage, welcher Apparat für genaue Regulierung und ständige Kontrollierung der Temperatur am zuverlässigsten sei, zu einer befriedigenden Lösung zu bringen.

Bailey hatte sich bei seiner Arbeit einer Apparatur bedient, die wir anfangs nach geeigneten Änderungen für unsere Bestimmungen anzuwenden strebten. Dieser Apparat[1]) war wie folgt konstruiert (s. Figur 1):

In einem 25 cm langen, 4 cm breiten, an einem Ende zugeschmolzenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase (a), das in ein über dem Heizofen (b) liegendes eisernes Bombenrohr (c) derartig geschoben war, daß zwischen beiden ein Luftraum übrig blieb, befand sich ein anderes, etwas längeres, 2—3 cm breites Verbrennungsrohr (d) aus der gleichen Gasart, welches ebenfalls einseitig zugeschmolzen war. In dieses Rohr wurde das zu erhitzende Wismutsulfat, das sich im Platinschiffchen (e) befand, hineingeführt. Längst diesem Rohre befand sich das zur Regulierung der Temperatur von Bailey benutzte Luftthermometer (f). Dieses wurde mittels eines Kapillarrohres mit einem U-Rohr (g) verbunden, dessen dem Ofen zugekehrter Schenkel mit Quecksilber gefüllt war, während im anderen Schenkel die Höhe der Quecksilbersäule nur 2– 3 cm betrug. An diesem letzteren Schenkel befand sich oben ein seitliches Rohr (h). In diesen Schenkel ragte eine Glasröhre (i) hinein, welche unten schräg abgeschnitten war und weiter

[1]) Bailey: Chemical News **54**, 302 (1886).

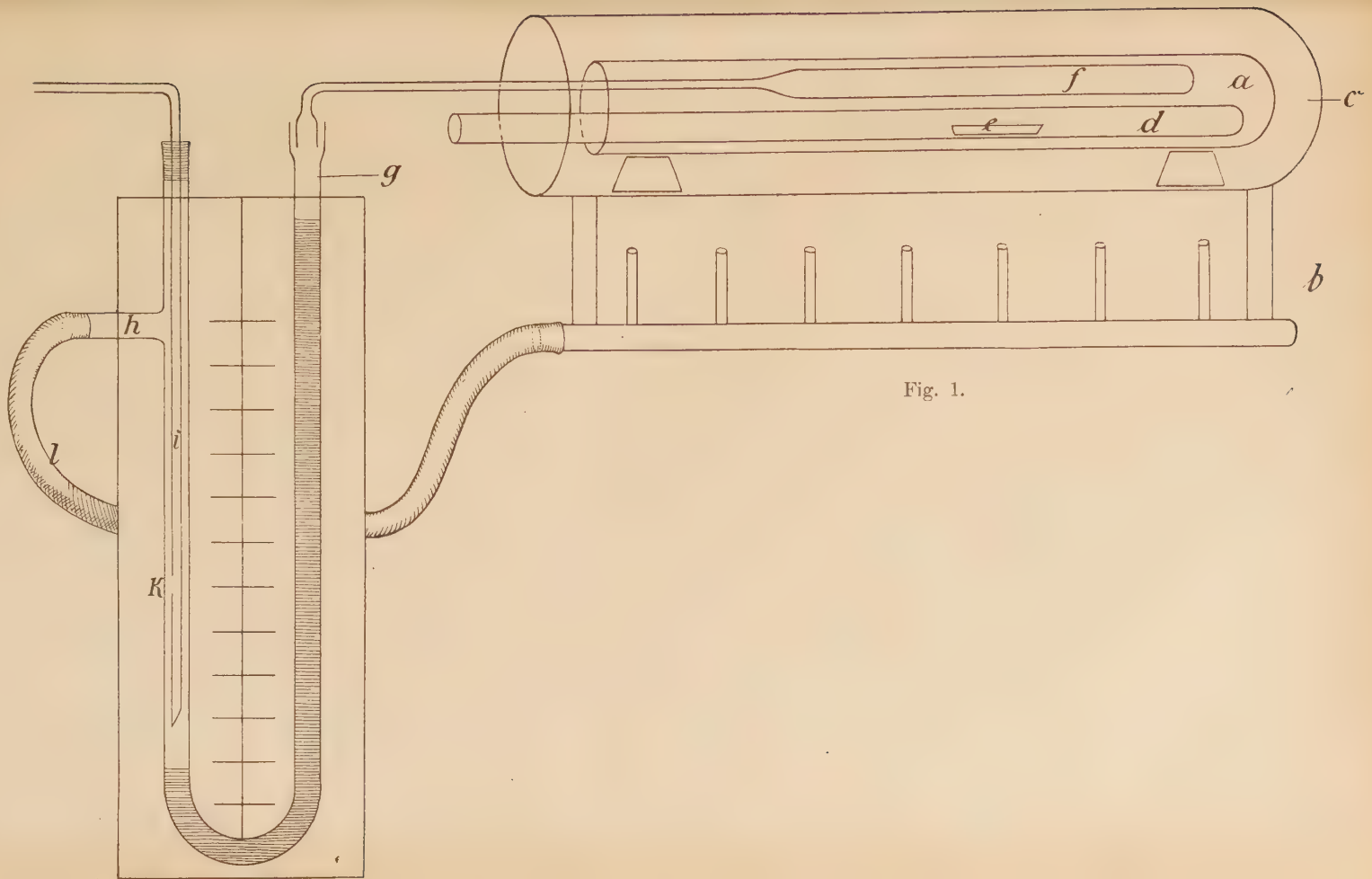

Fig. 1.

oben eine seitliche Öffnung (k) trug. Durch diese Röhre strömte das Leuchtgas, welches teils durch die seitliche Öffnung (k), teils durch das schräg abgeschnittene Ende in den äußeren Schenkel des U-Rohres trat und von da aus durch das Rohr (h) mittels eines Gasschlauches (l) in den Heizofen (b) geleitet wurde. Je mehr nun der Ofen erhitzt wurde, desto mehr dehnte sich die Luft im Luftthermometer aus, übte dadurch einen Druck auf das Quecksilber aus und schob es in dem äußeren Schenkel allmählich in die Höhe. Bei der gewünschten Temperatur erreichte die Quecksilbersäule das schräg abgeschnittene Ende des Gaszuleitungsrohres und sperrte somit den größten Teil der Gaszufuhr ab. Hierdurch wurde die Temperatur erniedrigt, die Luft zog sich im Thermometer wieder zusammen, das Quecksilber gab das Rohr wieder frei und die Temperatur konnte wieder bis zur gewünschten Höhe steigen. So ging es nun weiter.

Für unsere Zwecke mußten wir den Apparat abändern, da wir auch untersuchen wollten, ob das Wismutsulfat bei der hohen Temperatur durch die entweichenden Schwefelsäuredämpfe nicht in Spuren mit fortgerissen werde.

Nach längerer Überlegung entschlossen wir uns, den Apparat auf folgende Weise umzuändern (s. Figur 2):

Die Einrichtung des U-Rohres ließen wir so. Das Kapillarrohr r, welches das Luftthermometer c mit dem U-Rohr l mittels des Schliffes s verbinden sollte, bogen wir zweimal um. Das Luftthermometer wurde mittels des Schliffes s (die Schliffe tragen in der Figur sämtlich den Buchstaben s) in ein Glasgefäß aus schwer schmelzbarem Material eingeführt. Die Figur zeigt dieses Gefäß in der Form einer dreihalsigen Woulff'schen Flasche, die in der Mitte durch einen Schliff geteilt ist. Das U-Rohr war natürlich so weit von dem Gefäße entfernt, daß es bei der Erhitzung des Gefäßes nicht mit erwärmt wurde. Durch den mittleren Hals der Woulff'schen Flasche ragte ein gewöhnliches, mit Stickstoff gefülltes Quecksilberthermometer hinein, während in den dritten Hals ein Glasrohr eingeschliffen war, das zur Fortführung der Schwefelsäuredämpfe diente. Es leitete die Dämpfe in einem mit wenig Wasser gefüllten Kolben (m), und von dort aus in ein der Volhardschen Ente ähnliches Gefäß (n). Dieses stand mit

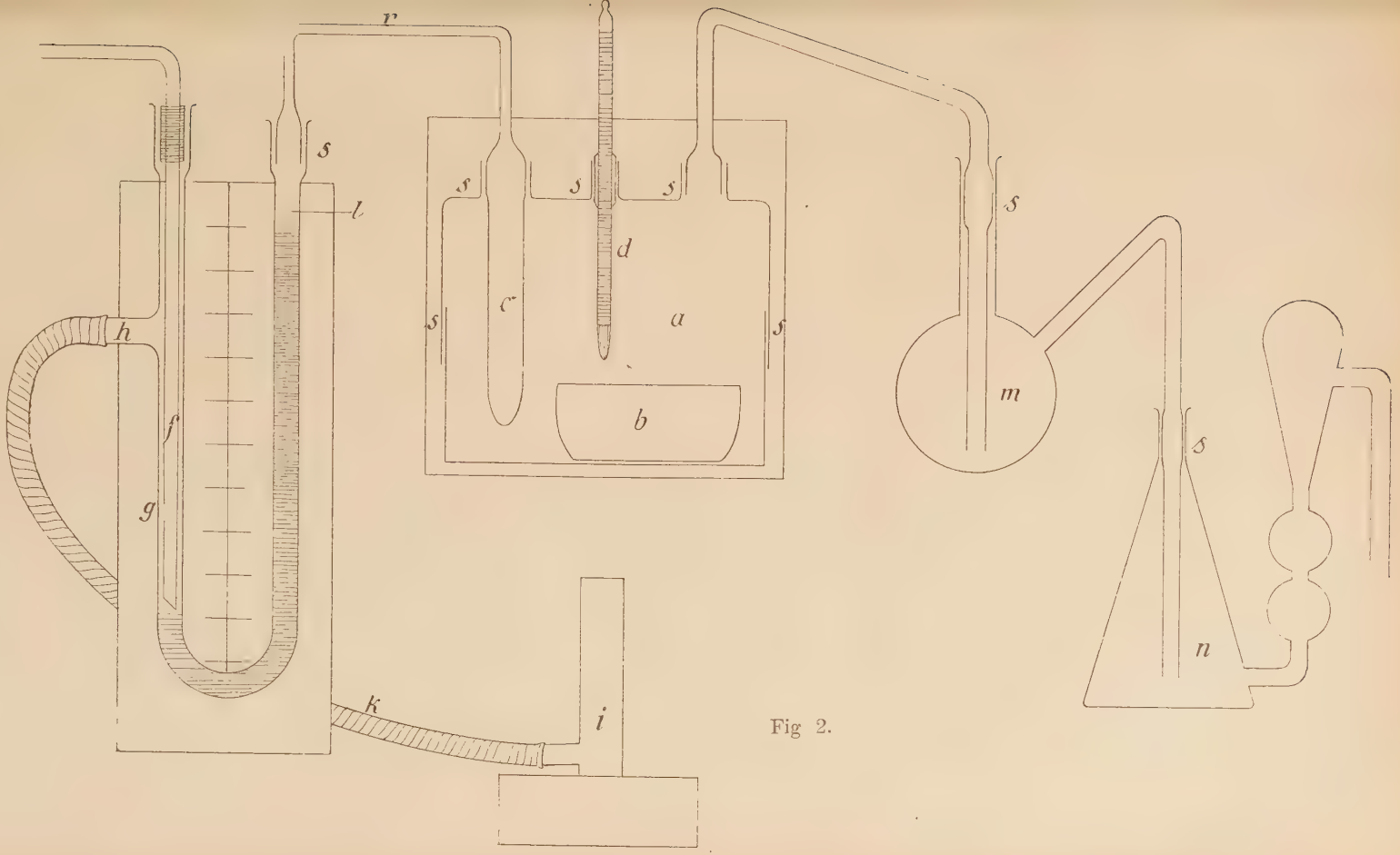

Fig 2.

einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Das Wismutsulfat wurde mittels einer Platinschale (b) in das Glasgefäß (a) hineingebracht. Das Ganze stellte man in einen Asbestkasten, dessen Deckel von zwei Seiten zusammengeschoben wurde. Der Kasten konnte seitlich geöffnet werden. Die Flamme wurde angezündet, die Wasserstrahlpumpe in Betrieb gesetzt, und die Apparatur auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

Der Erfolg dieser Prüfung war jedoch negativ.

So war es uns erstens nicht möglich, mit dem Baileyschen Temperaturregulator konstante Temperatur zu erzielen. War der Apparat so eingestellt, daß das Quecksilber den größten Teil der Gaszufuhr bei 380° absperrte, fiel das Thermometer bis auf 360°, ja manchmal sogar bis auf 340° herab, bevor die Adhäsion des Quecksilbers zum Glase durch die durch die Zusammenziehung der Luft verursachte Verminderung des Druckes überwunden wurde, und dem Gase wieder freien Ausgang gewährte. Anfangs glaubten wir, daß vielleicht irgendeine Verunreinigung des Apparates oder des Quecksilbers diesen Übelstand verschuldete. Wir reinigten deshalb den Apparat und das Metall auf das sorgfältigste. Das Ergebnis war aber nicht viel besser. Wir erhielten immer Temperaturschwankungen von 20—30° und wir können es uns nicht erklären, wie Bailey mit seiner Apparatur nur Schwankungen von 2—3° erzielte. Wir forschten nun genau, ob bei unserem Apparate vielleicht ein Konstruktionsfehler die Ursache der großen Schwankungen sein könne und gaben dem U-Rohr die verschiedensten Formen. Aber alle Veränderungen, die wir vornahmen, beeinflußten die Schwankungen nur wenig.

Zweitens bemerkten wir, daß die Absperrung der Gaszufuhr nicht immer bei der gleichen Temperatur erfolgte. War der Apparat so geregelt, daß die Temperatur 380° erreichen durfte, trat am nächsten Tage die Verminderung des Gasstromes schon bei 350° ein. Wir überzeugten uns, daß der mit Quecksilber gefüllte Schenkel nicht luftdicht genug schloß und ließen deshalb einen gutsitzenden Schliff und außerdem noch einen Glashahn anbringen. Die Schwankungen wurden zwar dadurch verringert, aber nicht beseitigt, und als wir bemerkten, daß unter Umständen die Regulierung erst bei einer höheren Temperatur als der gewünschten eintrat, fanden

wir, daß der Apparat in hohem Maße vom Gasdruck abhängig war.

Im hiesigen Laboratorium wird in den Wintermonaten nachmittags, wenn die Beleuchtungsflammen angezündet werden müssen, eine zweite Gasuhr aufgedreht, wodurch der Gasdruck erhöht wird. Dieser Umstand machte sich sofort an unserem Temperaturregulator bemerkbar und die Absperrung des Glasrohres fand erst bei viel höherer Temperatur statt als bei der gewünschten. Aber auch schon am Tage machte sich dieser Übelstand in doppelter Hinsicht geltend. Wurden sehr viel mehr Gasbrenner als im Durchschnitt gebrannt, so erfolgte die Regulierung schon bei niedrigerer Temperatur, wurden weniger Gasbrenner gebrannt als im Durchschnitt, so bewirkte das eine Erhöhung des Gasdruckes und die Regulierung trat erst zu spät ein.

Um diesem Mißstand abzuhelfen, schalteten wir vor unseren Temperaturregulator einen Gasdruckregulator ein. Dieser bestand aus einer Glocke, die in ein mit Glyzerin gefülltes Gefäß tauchte und nach Art der großen Gasometer den Druck regelte.

Infolge dieser Einrichtung hörten die eben besprochenen Unregelmäßigkeiten auf, und da wir unseren Apparat mit der Zeit so verfeinert hatten, daß auch die vorhin erwähnten Temperaturschwankungen wesentlich gemindert waren — sie betrugen aber noch immer 8—10° — glaubten wir, unseren Apparat doch noch in befriedigender Weise vervollkommnen zu können.

Nun trat aber der dritte Übelstand zutage. Wir hattten uns bisher nur mit der Temperaturregulierung befaßt und das anzuwendende Glasgefäß vor der Hand noch vernachlässigt. Für die bisherigen Versuche hatten wir eine dreihalsige Woulffsche Flasche benutzt, deren Boden abgesprengt war. Natürlich hielt diese Flasche die hohe Temperatur nicht aus. Wir mußten uns deshalb Gefäße aus einem Stücke blasen lassen und fingen damit an, unten offene Gefäße anzuwenden. Dabei zeigte es sich jedoch, daß es auf diese Weise unmöglich war, den Eintritt reduzierender Flammengase in den Apparat zu verhindern. Hierdurch kamen aber einerseits Verunreinigungen in unser Sulfat hinein, andererseits rissen die Gase Schwefelsäure mit fort und reduzierten das Sulfat. Außerdem war

die Anwendung unten offener Gefäße schon aus dem Grunde nicht angängig, weil wir die entweichenden Säuredämpfe auf etwa mitgerissene Wismutsulfatteilchen in den vorgelegten Gefäßen untersuchen wollten. Schließlich durften wir in den Apparat keine ungetrocknete Luft hineinlassen, wegen der Neigung des Sulfates, basisches Salz zu bilden. Wir mußten mithin einen vollkommen luftdicht schließenden Apparat haben. Wir versuchten eine in der Mitte geteilte, mit Schliffen versehene Woulff'sche Flasche anzuwenden, wie es die Figur 2 zeigt. Das Gefäß hielt jedoch die Temperatur nicht aus. Auch aus einem Stück geblasene Apparate konnten den großen Temperaturschwankungen, welche bei dieser Anordnung ja ziemlich plötzlich eintraten, keinen Widerstand leisten. So scheiterten alle unsere Versuche und Bemühungen, ein für diese Apparatur geeignetes Glasgefäß zu erhalten.

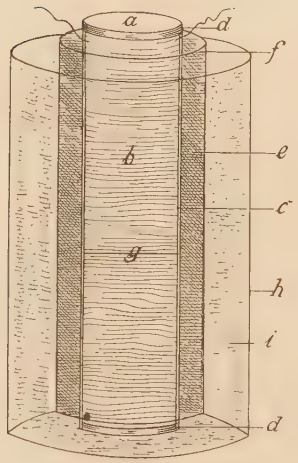

Fig. 3.

Wir mußten uns deshalb nach einer anderen Methode der Temperaturregulierung umsehen und entschlossen uns nach längerer Überlegung, zu versuchen, ob wir mit einem elektrischen Widerstandsofen unser Ziel erreichen könnten. Wir ließen uns zu diesem Zwecke einen solchen Ofen auf folgende einfache Art anfertigen[1]): (s. Figur 3).

Um ein 10 cm im Durchmesser, 40 cm in der Länge messendes Rohr aus Eisenblech (a) wurde dünner, isolierter Nickeldraht in zahlreichen Windungen (b) gelegt. Nachdem dieser Draht, der von einer dünnen Asbestscheibe (c) umgeben war, samt dieser an beiden Enden des Rohres mittels zweier Messingringe (d) befestigt war, wurde das Ganze mit einer 2—3 cm dicken Chamotteschicht umkleidet (e). Um diese

[1]) Bei der Herstellung des elektrischen Widerstandsofens hat uns Herr Prof. Dr. Wehnelt in der liebenswürdigsten Weise mit Rat und Tat beigestanden, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen wollen.

wurde ein zweites Rohr aus Eisenblech von fast derselben Länge wie das erste fest angebracht (f). Damit war der Ofen fertig.

Ein solcher Ofen kann sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Lage benutzt werden. Wir stellten ihn für unsere Zwecke senkrecht auf und ließen im inneren Rohr, 15 cm vom Boden entfernt eine Asbestplatte anbringen (g). Auf diese Platte stellten wir unser Gefäß. Um durch Strahlung möglichst wenig Wärme zu verlieren, stellten wir den Ofen in einen eisernen Kasten (h) und füllten den Zwischenraum fest mit Asche aus (i). Den elektrischen Strom, dessen Spannung 220 Volt betrug, regulierten wir durch einen 22 Ω enthaltenden Drahtwiderstand. In der Folge zeigte es sich, daß dieser Widerstand nicht genügte. Wir schalteten deshalb noch einen Flüssigkeitswiderstand vor. Dieser bestand aus einem Glasgefäß, das mit gewöhnlichem Wasser angefüllt war, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt wurden. In die Flüssigkeit tauchten zwei Bleiplatten. Die Stromstärke kontrollierten wir durch ein Ampèremeter. Den elektrischen Ofen bedeckten wir mit einer Asbestplatte, die das zur Kontrolle der Temperatur bestimmte Thermometer durchließ. Dieses hatten wir uns eigens machen und prüfen lassen. Es war mit Stickstoff gefüllt, aus Normalglas gefertigt und reichte bis 410°.

Mit diesem Ofen gelang es uns, eine vollständig konstante Temperatur zu erzielen. Die Regulierung geschah durch den Drahtwiderstand. Die Temperatur schwankte nur etwas mit der Temperatur des Zimmers, konnte aber jedesmal sehr leicht eingestellt werden.

Auch die Frage nach einem passenden Gefäß fand jetzt eine befriedigende Lösung.

Die Temperaturerhöhung erfolgte nämlich im Ofen ganz allmählich — die Anheizung bis zur gewünschten Höhe dauerte eine gute Stunde, — ebenso die Abkühlung, die bis zur vollständigen Erkaltung über 3 Stunden in Anspruch nahm. Somit war die Gefahr des Zerspringens unseres Apparates nicht mehr groß und ist uns in der Tat auch nur einmal begegnet.

Dem Glasgefäße gaben wir nun folgende Gestalt (s. Figur 4):

Ein 6 cm im Durchmesser breites Glasrohr wurde an einer Seite derart zugeschmolzen, daß ein ebener Boden entstand. In dieses 7—8 cm hohe Gefäß (a) wurde ein gewölbter Deckel (b) eingeschliffen. Dieser trug in der Mitte eine Handhabe (c), ließ mittels eines angeschmolzenen Rohres (d) an der einen Seite die Schwefelsäuredämpfe austreten, während durch die andere Seite ein ebenfalls eingeschmolzenes Glasrohr (e) in das Gefäß bis fast auf den Boden hineinragte. Dieses Rohr

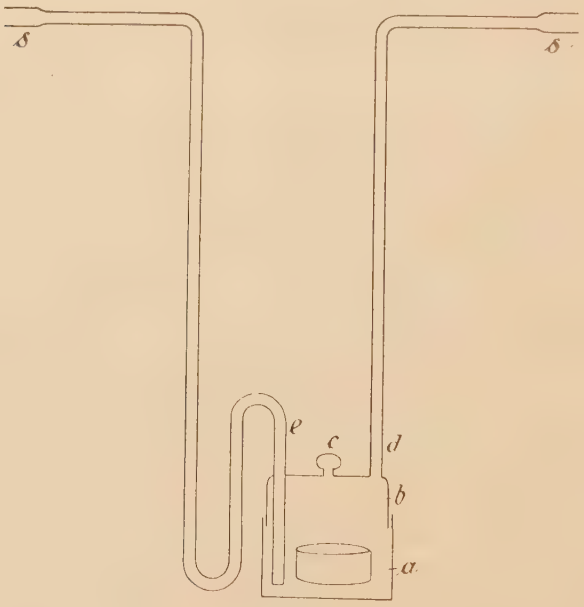

Fig. 4.

war, wie aus der Figur ersichtlich, dreimal umgebogen, so daß die langsam durchgesaugte Luft sich genügend erhitzen konnte, bevor sie in den Apparat hineintrat. Beide Glasröhren waren oben rechtwinklig umgebogen und endeten mit Schliffen (s). In das Glasgefäß wurde die das Sulfat enthaltende Platinschale hineingegeben.

Nachdem mit der Darstellung des Ausgangsmaterials und mit den Vorarbeiten über eine geeignete Apparatur mehr als ein Semester verflossen war, konnten wir endlich damit be-

ginnen, festzustellen, ob das Wismutsulfat konstant zu erhalten sei.

Zu diesen Versuchen verwendeten wir unsere Metallsorte I. Das Wismut wurde in reiner Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure abgedampft und bis zum Verjagen der überschüssigen Säuren erhitzt. Hierauf dampften wir noch zweimal mit Schwefelsäure ab und erhitzten jedesmal solange, bis die überschüssige Säure verjagt war. Wie schon erwähnt, hatte Marignac bei seiner Bestimmung gefunden, daß die Gewichtskonstanz verhältnismäßig leicht zu erzielen sei. Auch Bailey war nach verhältnismäßig kurzer Zeit zu einem konstanten Produkt gekommen. Unsere Versuche haben jedoch ergeben, daß die Konstanz zwar zu erhalten sei, aber erst nach tagelangem Erhitzen bei 380°.

Das auf die eben beschriebene Art und Weise dargestellte Sulfat, welches sich in einer Platinschale befand, brachten wir nunmehr in unseren Glasapparat, stellten diesen in den elektrischen Ofen, saugten einen langsamen Luftstrom durch und schlossen den Stromkreis. Da wir nicht ermitteln wollten, zwischen welchen Temperaturgrenzen das Sulfat konstant sei, sondern da es uns darauf ankam, überhaupt ein wägbares Produkt zu erhalten, ließen wir die Temperatur gleich bis auf 380° steigen und stellten dann erst auf Konstanz ein. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der Stromkreis wieder geöffnet. Nach dem Erkalten wurde die Platinschale mit dem Sulfat möglichst schnell in ein mit eingeschliffenem Glasdeckel versehenes, luftdicht schließendes Wägeglas gestellt und nach zweistündigem Stehen in einem Phosphorpentoxydexsikkator Hempelscher Konstruktion auf die Wage gebracht. Wir mußten ein gut schließendes Wägeglas benutzen wegen der Neigung des Sulfates, basisches Salz zu bilden. Bailey[1]) fand allerdings, daß Wismutsulfat der Luft ausgesetzt bei Anwendung von 1,5566 g nach einer Viertelstunde nur $^1/_2$ mg an Gewicht zunehme. Wir setzten 4,35444 g tagelang stark erhitztes Sulfat 20 Minuten der Luft aus und fanden eine Zunahme von 6 mg! Wir mußten also bei der Herausnahme des Sulfates aus dem Ofen äußerst schnell verfahren, um Berührung

[1]) Bailey: Journal of the chem. Society 51, 681 (1887).

mit der Luft zu vermeiden. Nach der Wägung brachten wir unsere Schale wieder in den Ofen, erhitzten von neuem, wogen abermals und setzten dieses Verfahren so lange fort, bis Gewichtskonstanz eintrat. Nach einigen mißlungenen Versuchen erlangten wir mit der Zeit eine große Übung in den einzelnen Manipulationen, und verhinderten die Bildung basischer Wismutsulfate, was sich daraus ergab, daß wir jedesmal Gewichtskonstanz erhielten.

Unser Sulfat wog vor dem Erhitzen im elektrischen Ofen mit der Schale 24,08650

nach		4stündigem	Erhitzen	im	Ofen	24,08132
„	weiterem	4 „	„	„	„	24,07813
„	„	5 „	„	„	„	24,07680
„	„	2 „	„	„	„	24,07681
„	„	3 „	„	„	„	22,07680

Eine andere Portion wurde mit dem folgenden Resultat erhitzt. Sie wog

Vor dem Erhitzen im elektr. Ofen mit Schale 29,03101

nach		4stündigem	Erhitzen	im	Ofen	29,02863
„	weiterem	2 „	„	„	„	29,02607
„	„	2 „	„	„	„	29,02394
„	„	5 „	„	„	„	29,02100
„	„	4 „	„	„	„	29,02027
„	„	4 „	„	„	„	29,01937
„	„	5 „	„	„	„	29,01932
„	„	2 „	„	„	„	29,01934

Die Temperatur betrug bei allen Versuchen 380°.

Hieraus geht zur Genüge hervor, daß das Wismutsulfat bei genügender Vorsicht durchaus konstant zu bekommen ist.

Daß es Classen nicht gelang, das Sulfat mit Sicherheit in wägbarer Form zu erhalten, hat vielleicht seinen Grund darin, daß er das Salz nicht genügend vor der Berührung mit der Luft geschützt hat. Denn sobald sich auch nur eine Spur von basischem Salz gebildet hat, geht bei weiterem Erhitzen Schwefelsäure verloren und das Gewicht nimmt ab.

Durch weitere Versuche, die bei 360° und bei 400° vorgenommen wurden, stellten wir fest, daß die sicherste Temperatur für die Konstanz des Sulfates 370 bis 390° ist.

Aus obigen Angaben ersieht man, wie zeitraubend die Synthese des Sulfates ist. Denn es ist klar, daß wir uns mit einmaliger Gewichtskonstanz noch nicht begnügen durften, wir mußten vielmehr, wie es auch von Marignac geschah, das Sulfat noch mehrere Male mit Schwefelsäure abrauchen und jedesmal wieder bis zur Konstanz erhitzen. Nach dem zweiten Male stellten wir regelmäßig eine Erhöhung des Gewichtes fest, nach dem dritten Male niemals. Trotzdem rauchten wir noch ein viertesmal ab, um uns nach dem Erhitzen im Ofen abermals von der Gewichtskonstanz zu überzeugen.

Auf diese Weise dauerte eine Sulfatbestimmung über 8 Wochen.

Da wir aber die Überzeugung gewonnen hatten, daß die Bestimmung des Sulfates ein durchaus sicherer Weg ist, um das Atomgewicht des Wismuts zu ermitteln, haben wir es nicht gescheut, uns dieser Mühe zu unterziehen und wir hoffen, daß unsere Versuche über den wahren Wert des hier behandelten Atomgewichtes Klarheit schaffen werden.

Unsere Hauptbestimmungen führten wir in folgender Art aus:

Das Wismut, von dem wir 2 bis 6 g nahmen, wurde zwei- bis dreimal mit der sechsfachen Menge reinsten 98,5 prozentigen Cyankaliums von der Firma E. Merck in Darmstadt umgeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde das Kaliumcyanid durch reines Wasser herausgespült und hierauf der Metallkönig poliert. Nach mehrfacher Reinigung mit frisch destilliertem Wasser wurde das Wismut mittels eines seidenen Tuches sorgfältig abgerieben. Hierauf brachten wir es in ein Wägegläschen, stellten dieses in einen Phosphorpentoxydexsikkator Hempelscher Konstruktion. Nach zwölfstündigem Stehen neben der Wage wurde das Wismut gewogen. Die Wägung wurde nach 6 Stunden wiederholt. Inzwischen destillierten wir die zur Lösung nötige Menge Salpetersäure und das zum Verdünnen dieser Säure und zum Nachspülen erforderliche Wasser. Nach beendigter Kontrollwägung schritten wir zur Auflösung des Metalles. Diese erfolgte in einem gleichen Apparat, wie ihn Birckenbach bei seiner Arbeit angewandt hatte. Er bestand aus einem Erlenmeyerkolben von 230—250 ccm Inhalt (s. Figur 5), in den ein 60 cm

langes Steigrohr eingeschliffen war. An diesem befand sich ein kleines Seitenrohr, durch welches die Säure in den Kolben gegossen wurde und das durch einen eingeschliffenen Stöpsel geschlossen werden konnte. Durch diesen Apparat verhinderten wir, daß Verluste durch das Entweichen der Stickoxyddämpfe oder durch Verspritzen entstehen konnten. Die frisch destillierte Säure wurde mit Wasser bis zum spez. Gewicht 1,05 verdünnt, um zu heftiges Einwirken auf das Metall zu verhüten. Nachdem das Wismut in den Kolben gebracht worden war, wurde die Säure durch das Seitenrohr hinzugegossen.

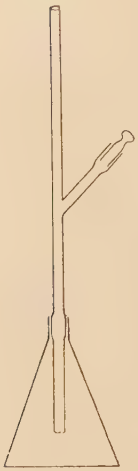

Fig. 5.

Den Auflösungsapparat stellten wir auf ein kupfernes Wasserbad. Um das Hineinfallen von Staubteilchen zu verhindern, wurde das Steigrohr mit einem kleinen Schutztrichter bedeckt und über diesen wurde noch ein aus Glasplatten zusammengestelltes Dach angebracht. Das Wasserbad wurde auf etwa 50—60° erwärmt. Bei dieser Temperatur ging die Anflösung des Metalls in aller Ruhe vor sich und war nach 5 bis 6 Stunden vollendet. Wir ließen hierauf die Lösung erkalten und gossen sie dann in die zweimal gewogene Platinschale. Es versteht sich wohl von selbst, daß diese Schale vor der Wägung sorgfältig mit Ammoniumchlorid und Kaliumbisulfat behandelt, gut gereinigt und tüchtig ausgeglüht worden war. Den Erlenmeyerkolben spülten wir mit reinstem Wasser, dem einige Tropfen unserer frisch destillierten Salpetersäure zugegeben war, zehn- bis zwölfmal nach. Zur größeren Sicherheit wurde der Kolben genau untersucht, ob etwa noch Spuren von Wismut zurückgeblieben waren, was jedoch niemals der Fall war. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß beim Umgießen und beim Nachspülen jeder Verlust vermieden wurde.

Die Platinschale stellten wir sodann in eine sorgfältig gereinigte Porzellanschale und diese auf ein mit Porzellanringen versehenes kupfernes Wasserbad und engten die Flüssigkeit etwas ein. Auch hier wurden alle Vorsichtsmaßregeln getroffen, um das Hineinfallen von Staubteilchen und anderen Verunreinigungen zu verhüten. Sobald die in der Platinschale be-

findliche Wismutnitratlösung auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft war, gaben wir nach dem Erkalten in die Platinschale nach und nach einige Kubikzentimeter unserer mit reinstem Wasser verdünnten frisch bereiteten Schwefelsäure und dunsteten hierauf weiter ab. Das Eindampfen auf dem Wasserbade wurde solange fortgesetzt, bis die Schwefelsäure eine solche Konzentration erreicht hatte, daß kein weiteres Verdampfen mehr stattfand. Dieser Vorgang nahm ungefähr 14 Tage in Anspruch. Während dieser Zeit schied sich das Wismutsulfat in blendend weißen, prächtig ausgebildeten Nadeln ab und setzte sich zu Boden. Nur einmal, als wir eine größere Menge Wismut und ein kleineres Platingefäß angewandt hatten, erfolgte die Ausscheidung in kompakterer Art. Unter dem Mikroskop zeigte sich jedoch auch hier die kristallinische Struktur ganz deutlich.

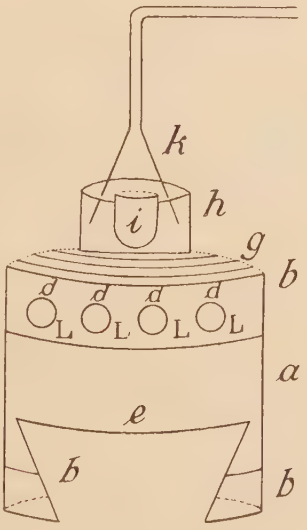

Fig. 6.

Das weitere Abdampfen geschah in einem sehr einfachen Apparat, der eine gleichmäßige Verteilung der Temperatur bewirkte (s. Figur 6). Er bestand aus einem Asbestring von 6 cm Höhe und 8 cm Durchmesser (a). Dieser Ring wurde an der Außenseite oben und unten durch je einen 1 cm hohen Ring aus Eisenblech (b) festgehalten. Der obere Eisenring trug zahlreiche, durch das Asbest hindurchgehende Löcher (d). Um den Apparat einen festeren Halt zu verleihen, wurden die beiden Eisenringe durch dünne eiserne Schienen miteinander verbunden. Den Boden des Gefäßes bildete eine kreisrunde, ganz leicht nach oben gewölbte Scheibe aus Eisenblech von 4 cm Durchmesser (e), welche mittels Eisenschienen am unteren Ring befestigt war. Auf dieses Gefäß, das auf einer Asbestplatte stand, wurden Porzellanringe gelegt (g), auf diese stellten wir eine gut gereinigte Porzellanschale (h), in welche wir unser das Wismutsulfat enthaltende Platingefäß (i) brachten. Die Platinschale wurde durch einen Schutz-

trichter (k) bedeckt, der zum Verhüten des Hineinfallens von Verunreinigungen rechtwinklich umgebogen war.

Das Erhitzen geschah anfangs mit einem Spiritusbrenner, später mit einer Gasflamme. Hierbei wurde so verfahren, daß das weitere Abdampfen ganz allmählich vor sich ging. besonders als Schwefelsäuredämpfe aufzutreten begannen. wurde die Temperatur so niedrig gehalten, daß die Dämpfe nur ganz langsam entwichen. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt. bis sich keine weißen Dämpfe mehr entwickelten. was gewöhnlich nach 7—8 Stunden der Fall war. Wir stellten die Flamme ab, brachten die Schale noch heiß in einen Exsikkator, um die Bildung basischer Salze zu verhindern und ließen dort erkalten. Hierauf gaben wir ca. 2 ccm unserer frisch bereiteten konzentrierten Schwefelsäure hinzu. Wir hatten festgestellt, daß wir dies ohne Gefahr tun konnten, da nicht die geringste Reaktion bei der Berührung des festen Salzes mit der konzentrierten Säure eintrat. Das Hinzufügen geschah, einmal um noch etwa vorhandenes Nitrat in das Sulfat umzuwandeln, und ferner um etwa vorhandenes basisches Salz in das neutrale umzusetzen. Hierauf wurde wieder bis zum Aufhören der Schwefelsäuredampfentwicklung in dem eben beschriebenen Apparat erhitzt. Nachdem die Schale in dem Exsikkator erkaltet war, brachten wir sie in das für den elektrischen Ofen bestimmte Gefäß und fingen mit dem endgültigen Trocknen des Sulfates an. Hierbei war die Anordnung die folgende (s. Figur 7):

Das in dem elektrischen Ofen N auf der Asbestscheibe O stehende Gefäß P, in dem sich die das Sulfat enthaltende Platinschale Q befand, war mit Hilfe zweier Schliffe F mit drei U-Röhren W_1, W_2 und W_3 verbunden, die Chlorcalcium enthielten und durch Hähne verschlossen werden konnten. Die an der rechten Seite befindlichen U-Rohre waren luftdicht verbunden mit dem Kolben G, der etwas Wasser enthielt und zu dem einer Volhardschen Ente ähnlichen Gefäß H führte, welches mit unterphosphoriger Säure beschickt und an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen war. Das links vom Ofen befindliche U-Rohr war durch zwei Schliffe F mit dem Trockenapparat A verbunden. Die langsam durchzusaugende Luft passierte die mit Kalilauge gefüllten Flaschen B und C, hierauf

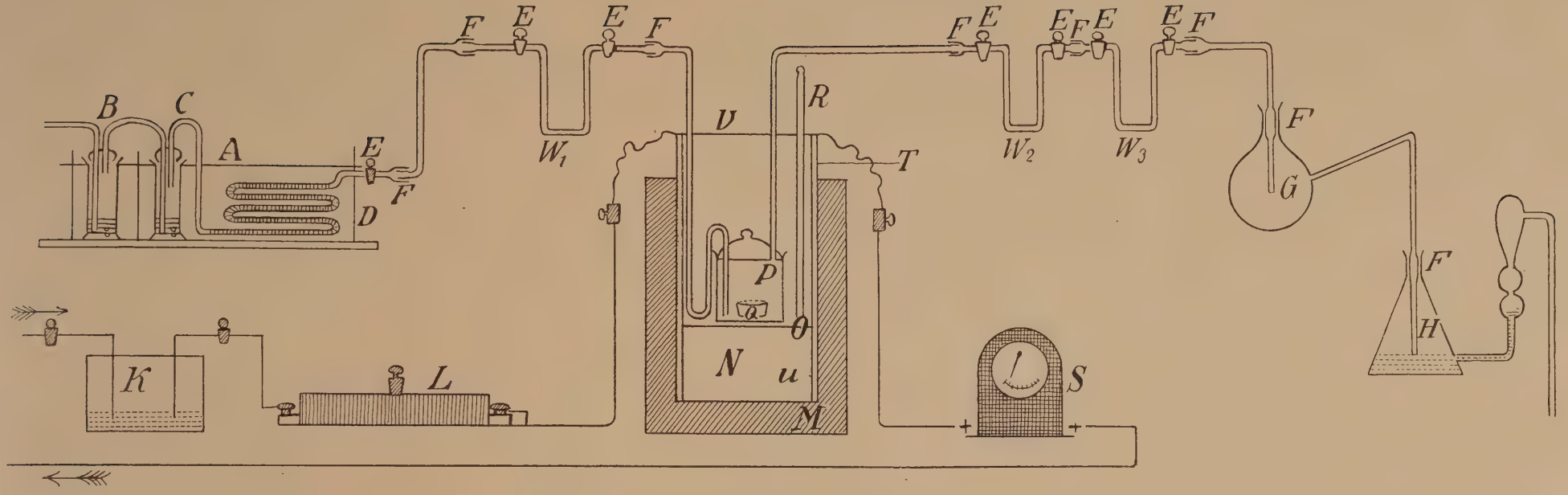

Fig. 7.

das mehrfach gewundene mit Natronkalk gefüllte Glasrohr D, durchstrich das U-Rohr W_1, trat, nachdem sie in dem dreimal umgebogenen Rohr des Gefäßes P auf die Ofentemperatur erhitzt worden war, in den Apparat ein und gelangte dann durch die U-Rohre W_2 und W_3 und die Vorlagen G und H durch die Wasserstrahlpumpe ins Freie.

Der Ofen war, wie schon erwähnt, mittels der Chamotteschicht U von dem äußeren Rohr T getrennt und stand in dem mit Asche fest ausgefüllten eisernen Kasten M.

Bevor die Schale in das Gefäß hineingebracht wurde, ließen wir erst längere Zeit einen trocknen Luftstrom durch den Apparat hindurchgehen. Sodann nahmen wir das Gefäß aus dem Ofen heraus, ließen jedoch, um das Eindringen von nicht getrockneter Luft zu verhindern, die U-Rohre daran, stellten die das Sulfat enthaltende Schale mittels einer mit Platinspitzen versehenen Zange möglichst schnell hinein und deckten es sofort wieder zu. Nachdem das Gefäß in den Ofen zurückgebracht worden war, wurde der luftdichte Verschluß wiederhergestellt und langsam Luft durch den Apparat gesaugt. Nun schlossen wir den Stromkreis. Der elektrische Strom passierte erst den Flüssigkeitswiderstand K, hierauf der Drahtwiderstand L, floß sodann durch die zahlreichen Windungen des um den Ofen gelegten Nickeldrahtes und kehrte nach Durchlaufen des Ampèremeters S zur Anschlußstelle zurück. Auf dem Ofen wurde die Asbestscheibe V gelegt, die Kontrollierung der Temperatur erfolgte durch das Thermometer R, während der Strom durch den Widerstand L reguliert wurde.

Nachdem das Gefäß 3 bis 4 Stunden lang bei 380° erhitzt worden war, wurde der Strom wieder geöffnet. Wir ließen den Apparat im Ofen erkalten, ohne jedoch die Wasserstrahlpumpe abzustellen. Die Abkühlung dauerte, wie schon erwähnt, über 3 Stunden. Das Gefäß wurde nach Ablauf dieser Zeit mit den U-Rohren aus dem Ofen herausgehoben, die Platinschale möglichst schnell in das Wägeglas gebracht, dieses in den Phosphorpentoxydexsikkator gestellt und in das Wägezimmer getragen, wo die Wägung nach 2 Stunden erfolgte. Das Erhitzen im elektrischen Ofen wurde bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt. War diese eingetreten und durch noch-

maliges Erhitzen bestätigt, so wiederholten wir das Abrauchen mit Schwefelsäure und das ganze Verfahren im Ofen. Nach dem zweiten Abrauchen trat regelmäßig eine Erhöhung des Gewichtes ein, nach dem dritten Male nicht mehr, doch wurde jedesmal die ganze Behandlung mit Schwefelsäure und im Ofen noch ein viertesmal ausgeführt. Die Gewichtszunahme ist dadurch zu erklären, daß bei der ersten Wägung noch Spuren von Oxyd vorhanden waren, die aus nicht in Sulfat umgewandelten Nitrat durch die Hitze im Ofen entstanden. Beim zweiten Abrauchen wurden sie in Sulfat umgewandelt und bedingten die Gewichtserhöhung. Das Trocknen im elektrischen Ofen bis zur Konstanz dauerte über eine Woche, und da wir jedesmal viermal mit Schwefelsäure abrauchten, nahm die Behandlung im elektrischen Ofen 1—1½ Monate in Anspruch. Beim Erhitzen im Ofen hielten wir uns streng an eine bestimmte Zeiteinteilung, wie aus folgendem ersichtlich:

Um 8 Uhr in der Frühe wurde der Strom geschlossen,
gegen 9 „ war die gewünschte Temperatur erreicht,
bis „ ½1 „ wurde erhitzt,
„ „ ½4 „ ließen wir erkalten,
und „ ½6 „ wurde gewogen.

Nach jeder Bestimmung wurden alle Teile der vorgelegten Gefäße, sowie der Apparat P selbst auf Wismut sorgfältig untersucht, ohne daß es gelang, auch nur in einem Falle etwas nachzuweisen.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, bietet die Sulfatmethode, abgesehen von dem großen Zeitaufwande, den sie erfordert, sobald die allerdings überaus schwierige Frage nach einer geeigneten Apparatur in befriedigender Weise gelöst ist, keine allzugroßen Schwierigkeiten. Man muß sich nur peinlichst davor hüten, das Sulfat der Luft auszusetzen, weil sonst infolge der Bildung von basischen Salzen Konstanz niemals zu erreichen ist. Wird die Berührung mit der Luft vermieden, dann ist die Synthese des Sulfates eine mindestens eben so sichere Bestimmungsmethode für das Atomgewicht des Wismuts, wie es die Überführung des Metalles in Oxyd ist. Ja, sie ist insofern sogar besser als diese, als bei ihr wegen des hohen Molekulargewichtes der Gruppe $(SO_4)_3$ gegen O_3 im Oxyd, das sich wie 288,18 : 48 oder wie 6 : 1 verhält, etwaige

Versuchs- oder Wägefehler, die sich ja kaum vermeiden lassen, nicht so schwer ins Gewicht fallen wie bei der Oxydationsmethode.

Unsere Resultate, welche hier folgen, bestätigen den niedrigeren Wert.

Es bleibt nur noch zu bemerken, daß das Atomgewicht auf $O = 16$ bezogen, und daß dasjenige des Schwefels mit dem von Stas[1]) bestimmten Wert $S = 32{,}06$ in Rechnung gezogen wurde.

Metallsorte	angewandte Menge Wismut	gefundene Menge Sulfat	Atomgewicht des Wismuts
I	2,4045	4,0706	207,951
II	2,41900	4,09445	208,04
II	2,20280	3,72745	208,178
II	2,57206	4,35444	207,928
		Mittel	208,049
III	5,79241	9,79987	208,266
III	3,65233	6,18143	208,082
		Mittel	208,174

Der Durchschnittswert aller Versuche ergibt die Zahl: 208,074.

Für die prozentische Zusammensetzung des Sulfates findet man folgende Zahlen:

	Bi in %	SO_4 in %
1.	59,07	40,93
2.	59,081	40,919
3.	59,096	40,904
4.	59,066	40,934
5.	59,106	40,894
6.	59,086	40,914
Mittel:	59,085	40,915

Kritik der Arbeit.

Die Überführung des Wismuts in das Oxyd zur Festsetzung des Atomgewichtes dieses Elementes hat der Sulfatmethode gegenüber folgende Vorteile:

[1]) Stas: Atomgewichte. S. auch S. 48.

1. Daß das Oxyd eine luft- und glühbeständige Verbindung ist und somit am bequemsten zur Wägung gebracht werden kann, und

2. daß das Verhältnis des Wismuts zum Sauerstoff im Oxyd direkt berechnet werden kann, während beim Sulfat noch das Atomgewicht des Schwefels mit in Rechnung gezogen werden muß, endlich

3. daß sie nicht so zeitraubend ist.

Demgegenüber sei zugunsten des Sulfates folgendes hier angeführt:

ad. 1. Bei Einhaltung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln läßt sich, wie aus vorliegender Arbeit hervorgeht, das Wismutsulfat in konstanter, wägbarer Form erhalten, die derjenigen des Oxydes — immer die nötige Vorkehrung zur Verhütung der Bildung basischer Salze vorausgesetzt — nicht nachsteht.

ad. 2. Wie bereits erwähnt, wurde für das Atomgewicht des Schwefels der von Stas[1]) gefundene Wert 32,06 auf $0 = 16$ bezogen eingesetzt. Stas ermittelte den Wert durch die Reduktion des Silbersulfates zu Silber und durch die Überführung des Silbers in das Schwefelsilber. Die Beziehung auf Silber tat der Genauigkeit keinen Abbruch, da von allen Verbindungsgewichten dasjenige des Silbers das bestbekannte ist, dessen wahrscheinlicher Fehler weniger als vier Einheiten der letzten Stelle des Mittelwertes 107,938 beträgt[2]). Somit läßt die Genauigkeit des Wertes für Schwefel nichts zu wünschen übrig, und die Berechnung des Atomgewichtes des Wismuts aus dem Sulfat ist aus diesem Grunde um nichts unsicherer als aus dem Oxyd, ganz abgesehen davon, daß sich der Einfluß erst in der dritten Dezimale zeigen würde.

ad 3. Die Genauigkeit leidet unter dem großen Zeitaufwand sicher nicht.

Als vierter Punkt ist hier zu erwähnen das bereits mitgeteilte ungünstige Verhältnis des Wismuts zum Sauerstoff im Oxyd gegenüber dem Verhältnis des Wismuts zur Gruppe SO_4 im Sulfat. Im Oxyd beträgt es 8,6 : 1, im Sulfat 1,4 : 1, ist also um das sechsfache günstiger.

---

[1]) Stas: Atomgewichte.

[2]) S. Ostwald: Grundriß der allgemeinen Chemie. S. 34.

Die Sulfatmethode steht mithin an Genauigkeit der Oxydationsmethode sicher nicht nach.

Es dürfte somit wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, nachdem die Arbeiten von Schneider, Marignac, Löwe, Birckenbach und Mehler zusammen mit unseren Versuchen den Wert 208 für das Atomgewicht des Wismuts festgestellt haben, daß diese Zahl der Wahrheit entspricht und daß Classen irgendein Fehler unterlaufen sein muß, der die Erhöhung des Wertes um fast eine Einheit verursacht hat.

Der Einwand, daß das Schneidersche Metall nicht vollständig rein sein könne, wird niedergeschlagen durch die Tatsache, daß Birckenbach, Mehler und wir sowohl mit dem Schneiderschen als auch mit dem Classenschen Wismut gleiche Werte erzielt haben.

Wir hoffen somit, daß durch die vorliegende Arbeit der Streit um das Atomgewicht des Wismuts beendet ist, und daß nunmehr der Wert 208 von der Wissenschaft als der richtige anerkannt wird.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Erlangen auf Anregung und unter der äusserst liebenswürdigen Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Alexander Gutbier angefertigt. Ihm, wie Herrn Professor Dr. Otto Fischer sage ich an dieser Stelle für das Interesse, das sie meinen Studien jederzeit entgegenbrachten, meinen herzlichsten Dank.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Léon Janssen wurde am 4. August 1878 zu Ville d'Avray bei Paris als der Sohn des verstorbenen Kaufmanns Rudolf Janssen und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Röbe, geboren. Ich bin preußischer Staatsangehöriger und bekenne mich zur evang.-lutherischen Konfession. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in Paris. Im Jahre 1888 siedelten meine Eltern nach Berlin über. Zu Michaelis desselben Jahres trat ich in die Untersexta des Falk-Realgymnasiums ein, wo ich zu Ostern 1895 das Einjährig-Freiwilligen-Examen bestand. Sodann widmete ich mich $2^1/_2$ Jahre lang in einem Exportgeschäft in Hamburg dem kaufmännischen Beruf. Michaelis 1899 holte ich auf dem Dorotheenstädtischen Realgymnasium zu Berlin das Abiturientenexamen nach und widmete mich hierauf an der dortigen Universität dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie. Nach einigen Semestern mußte ich wegen Krankheit mein Studium auf ein Jahr unterbrechen nnd nahm es Oktober 1902 in Berlin wieder auf. Oktober 1903 bezog ich die hiesige Universität, an der ich am 8. November 1904 die Verbandsprüfung bestand.